ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN GROSSLICHTERFELDE, G. BREDIG IN KARLSRUHE I. B., E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN DAHLEM, A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, M. LE BLANC IN LEIPZIG, H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN ROSTOCK, R. WEGSCHEIDER IN WIEN SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR DER UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

XCIV. BAND, 3./4. HEFT

MIT 23 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1920

Ausgegeben am 27. April 1920.

Inhalt.

Das periodische System der Elemente im Lichte der Theorie des radioaktiven Zerfalls.

Vorläufige Mitteilung.

Von

F. Kirchhof.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 7. 19.)

Die Endprodukte des radioaktiven Zerfalls gehören, soweit wir dies heute experimentell feststellen können, bekanntlich den Gruppen des Thallium, Blei und Wismut an.

Das Auftreten homologer Elementereihen in den einzelnen Perioden des natürlichen Systems sowie andere Erscheinungen zwingen zur logischen Folgerung der Annahme analoger Zerfallsvorgänge, wie wir sie innerhalb der radioaktiven Familien beobachten, auch für die übrigen Teile des Systems[1]).

Bilden wir für das ganze periodische System ein Zerfallschema, z. B. nach Analogie des Thoriumzerfalls, indem wir an homologen Stellen des Systems analoge Zerfallsmechanismen wirken lassen, so erhalten wir ein Bild, wie es in Fig. 1 zur Darstellung gebracht ist.

Analoge Zerfallsschemata kann man nun auch nach dem Vorbild des Uran-, Radium- bzw. Aktiniumzerfalls aufstellen. Da sich die entsprechenden Isotopen des *U*- *Ra*- bzw. *Th*-Zerfalls um 2 Atomgewichtseinheiten voneinander unterscheiden und da die Atomgewichte der meisten bekannten Elemente zwischen diesen theoretischen Werten zu liegen kommen, so wird es hierdurch wahrscheinlich, dass die meisten bekannten Elemente Isotopengemische darstellen, welche dem erweiterten *U*- *Ra*- *Ac*- bzw. *Th*-Zerfall ihre Entstehung verdanken. Eine

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 43, 625ff. (1919).

Reihe von Elementen, z. B. *Cr*, *Mo* und *W*, scheinen einheitlicher Natur und aus dem *Th*-Zerfall allein hervorgegangen zu sein.

Für die Entstehung einer Reihe von Elementen, für welche in den Zerfallschematen der Radiofamilien keine Analogien bestehen, sind wir auf blosse Vermutungen angewiesen. So z. B. könnte vom *Tl* der weitere Zerfall sowohl durch α- als auch durch β-Strahlung vorsichgehen. Da *Tl* zufolge seiner Lebensdauer als β-Strahler anzusehen ist[1]), hätte die zweite Möglichkeit grössere Wahrscheinlichkeit für sich; andere Gründe sprechen aber wieder für die Annahme einer α-Strah-

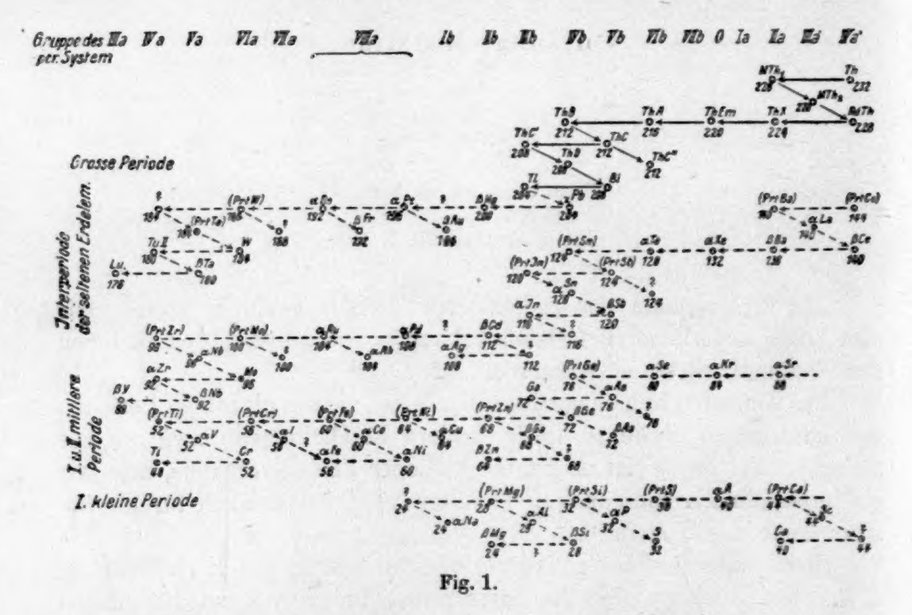


Fig. 1.

lung. Möglicherweise tritt auch dualer Zerfall auf, wie er bei den Vertretern der ungeradwertigen Gruppen der Radioelemente vielfach beobachtet wird.

Weiter müssen wir zur Erklärung der Entstehung einer Anzahl von Elementen, z. B. für die Elemente der Eisenperiode, die seinerzeitige Existenz kurzlebiger Protoelemente annehmen. Gleiches scheint auch für die Platinmetalle zu gelten. Auf Grund des Zusammenhanges zwischen Atomvolumen und Radioaktivität[2]) scheinen sie zu den beständigsten Elementen überhaupt zu gehören.

[1]) Physik. Zeitschr. **18**, 14 (1912).

[2]) Meyer u. Schweidler, Radioaktivität.

Für die Genesis der Halogene, sowie der Alkalimetalle (*K*, *Rb*, *Cs*) geben die Zerfallsschemata der Radiofamilien ebenfalls keine Anhaltspunkte.

Auf Grund der erweiterten Zerfallstheorie sind die entsprechenden Vertreter der Gruppen IIIa und IIIà (s. Fig. 1) nicht als vollkommene Homologe anzusehen, was auch das chemische und physikalische Verhalten dieser Gruppen bestätigt. So zeigen *Y* und *Neo-Yb* (IIIa) bzw. *Ac*, *La* und *Sc* (IIIà) untereinander grössere Ähnlichkeit, als z. B. *Y*

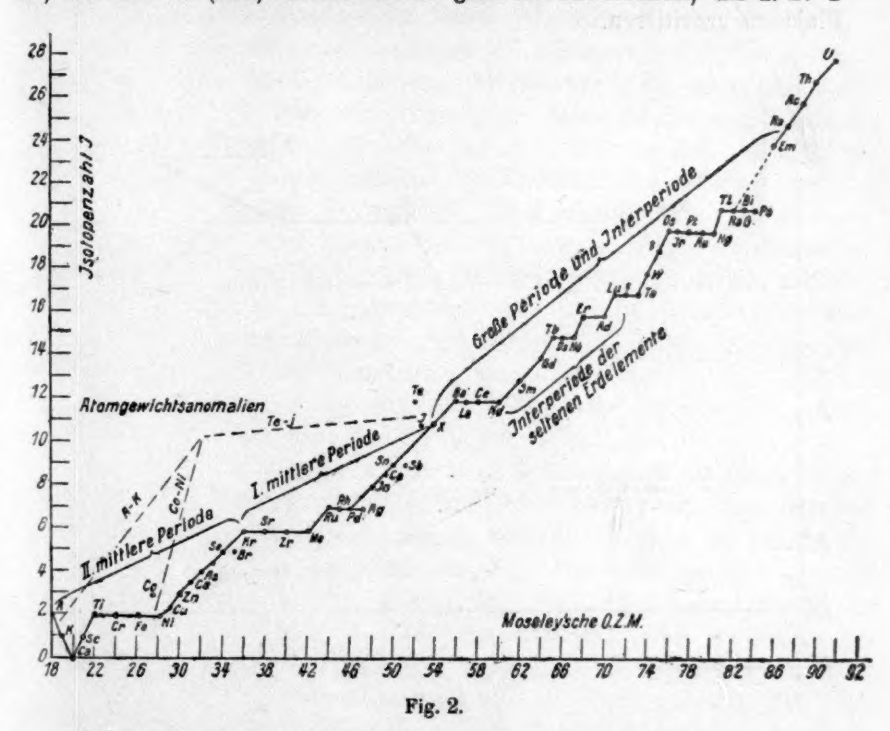


Fig. 2.

und *La* unter sich. Ähnliches gilt von den Gruppen IVa (*Ti*, *Zr* und das unbekannte Homologe mit der Moseleyschen O. Z. 72) bzw. IVà (*Ce* und *Th*), was sowohl das physikalische Verhalten (Dichte, Schmelzpunkt) als auch die chemischen Reaktionen der beiden Gruppen dartun. Das periodische System umfasst mit dieser Detaillierung insgesamt 18 Gruppen, ferner die Interperiode der seltenen Erden.

Die Häufigkeit eines Elementes im periodischen System hängt in erster Linie von der Lebensdauer seiner Isotopen ab. Letztere ist innerhalb einer Plejade wieder eine Funktion des Atomgewichtes und

der Art der Umwandlung (α- oder β-Strahlung) in andere Elemente. Jedenfalls sind die Elemente mit einem A. G. bis zu 56 Einheiten (*Fe*) im allgemeinen viel häufiger als diejenigen mit höheren Werten.

An Hand der Fig. 2 wurde die Abhängigkeit des Atomgewichtes eines Isotopengemisches (Elementes im gewöhnlichen Sinn) von der Lebensdauer seiner Komponenten am Beispiel der Radioelemente veranschaulicht. Das mittlere Atomgewicht einer Plejade wird gegen die Verbindungslinie der langlebigsten Glieder der aufeinanderfolgenden Plejaden gravitieren.

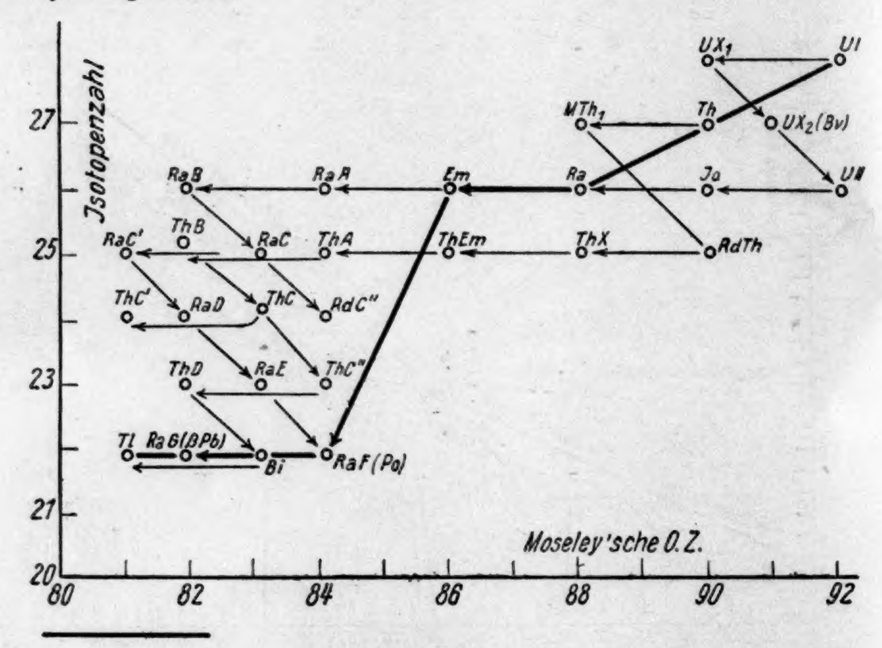


Fig. 3.

Bei dieser Art der Darstellung erscheinen die Elemente einerseits als lineare Funktionen der Moseleyschen O. Z. M, andererseits als periodische der Kernelektronen-(Isotopen-)Zahl I, wie dies Fig. 3 für die Glieder des erweiterten *Th*-Zerfalls zeigt[1]). Man sieht, dass die Atomgewichte der „stabilen" Elemente, welche ja Funktionen von M und I sind, indem $A = 2\ (M + I)$ ist[2]), periodische Funktionen der

[1]) Die Kernelektronen ermöglichten gewissermassen die Bildung von Isotopen, weshalb ihrer Masszahl der Name Isotopenzahl gegeben wurde.

[2]) Physik. Zeitschr. **20**, 211 (1919).

Kernelektronen-(Isotopen-)zahl I sind, indem innerhalb gewisser Abschnitte des Systems dieselbe konstant bleibt, um sich dann wieder mehr stetig zu ändern, welche Erscheinung periodisch wiederkehrt.

Sehr regelmässig ist dieser Wechsel innerhalb der beiden mittleren (18-gliedrigen) Perioden zu verfolgen. Deutlich kommen auch die „Atomgewichtsanomalien" *A—K* bzw. *Te—J* zum Ausdruck, welche darin ihre Erklärung finden, dass *A* und *Te* eine erheblich grössere Isotopenzahl aufweisen als die ihnen folgenden Elemente *K* bzw. *J*. Ist die Isotopenzahl eines Elementes mit niedrigerer O. Z. nur unerheblich grösser als die des folgenden (mit höherer O. Z.), so kommt dieser Unterschied nicht oder nur schwach im Atomgewicht zum Ausdruck, z. B. in den Fällen *Se—Br* oder *Ce—Pr* nicht, im Falle *Co—Ni* nur schwach[1]). Die Isotopenzahlen der Elemente der grossen Perioden weisen mehr stetigen Verlauf auf. Dies scheint darauf hinzudeuten, dass wir es bei den kleinen und mittleren Perioden mit längst abgeschlossenen Entwicklungsreihen, bei den grossen Perioden mit noch relativ „tätigen" zu tun haben, wofür die Radiofamilien Beispiele sind.

Der radioaktive Zerfallsprozess in seiner Verallgemeinerung gäbe nun allerdings darüber Aufschluss, wie die Elemente mit niedrigeren Atomgewichten aus solchen mit höheren hervorgegangen gedacht werden können, nicht aber über die Entstehung der letzteren.

Für deren Erklärung wären zwei Möglichkeiten denkbar: einmal die Annahme von umgekehrt verlaufenden Zerfallsvorgängen oder die von Kondensationsprozessen analog solchen, wie sie im Innern der Nebelflecke vor sich zu gehen scheinen. Beide Möglichkeiten setzen die Existenz grosser Energiemengen voraus, welche aber zufolge der Berechnungen der Druck- und Temperaturverhältnisse im Innern der Fixsterne nicht unwahrscheinlich erscheinen. Bei der Bildung eines Elementes mit höherem Atomgewicht aus einem solchen mit niedrigerem handelt es sich nach unseren Vorstellungen vom Atombau[2]) lediglich darum, einen oder mehrere *He*-Kerne in das Innere des zu bildenden Atoms zu bringen, während die bei der Zersetzung der neu-

---

[1]) Die Isotopenzahl eines Elementes wird im allgemeinen keine ganze Zahl sein und bei Annahme von 3 Isotopen in einem Element durch die Formel

$$\frac{{}_1 + yI_2 + xI_3}{100}$$

auszudrücken sein. Für Blei würde sie, bei Annahme von nur 2 Isotopen (*RaG* und *ThD*) 21·55 betragen. $A = 2\,(M + I) = 2\,(82 + 21{\cdot}55) = 207{\cdot}10$. (45% *RaG* ($I = 21$) + 55% *ThD* ($I = 22$) : 100 = 21·55).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **43**, 631 1919).

tralen *He*-Atome frei werdenden Elektronen z. T. in den Kern, z. T. in den äusseren Elektronenring des neuen Atoms gelangen müssen. Demnach müsste einer Atomsynthese eine Zerlegung des *He*-atoms in Kern und Elektronen vorhergehen, wozu schon ungeheure Energiemengen notwendig erscheinen.

Inwieweit solche Kondensationsvorgänge, wie sie Arrhenius[1]) zur Erklärung der Wärmebildung auf den Fixsternen heranzieht, bei der Synthese schwererer Elemente in Frage kommen könnten, bleibt ebenso der künftigen Forschung aufzudecken vorbehalten.

---

[1]) Werden der Welten, Leipzig 1908.

Über den Zusammenhang zwischen elektrolytischer Dissoziation und Dielektrizitätskonstante der Solventien.

(Dissoziationskonstanten der Salze in nichtwässerigen Solventien.)

Von

P. Walden.

(Eingegangen am 27. 9. 19.)

Bei der elektrolytischen Dissoziation eines Elektrolyten in einem Lösungsmittel bilden sich entgegengesetzt geladene Ionen. Infolge der elektrostatischen Anziehung streben sie darnach sich wiederum zu vereinigen. Wenn $+E$ und $-E$ die beiden entgegengesetzten Ladungen bedeuten, die sich in der Entfernung r voneinander befinden, dann ist die anziehende Kraft in der Luft (bzw. im Vakuum)

$$F = \frac{E^2}{r^2}.$$

Schalten wir bei konstant erhaltenem v und E ein anderes Medium, z. B. ein Lösungsmittel, dazwischen, so wird die Anziehung geschwächt und F auf F' vermindert werden, es ist dann

$$\frac{F}{F'} = \varepsilon$$

die Dielektrizitätskonstante des Mediums. Es ist also ε der Faktor, mit dem die Anziehung in dem Medium multipliziert werden muss, um sie auf der ursprünglichen Höhe (in der Luft) zu erhalten. Allgemein kann man dann die anziehende Kraft zwischen den Ionen schreiben

$$F' = \frac{E^2}{\varepsilon \cdot r^2},$$

d. h. die Anziehung zwischen den Ionen wird um so geringer sein, je

grösser die Dielektrizitätskonstante des Mediums ist, in welchem die Ionen verteilt sind. Setzen wir für die Luft $\varepsilon = 1$, so resultiert z. B. für

Hexan	$\varepsilon = 1 \cdot 88$
Benzol	$\varepsilon = 2 \cdot 26$
Chloroform . . .	$\varepsilon = 4 \cdot 95$
Methylenchlorid . .	$\varepsilon = 8 \cdot 3$
Pyridin	$\varepsilon = 12 \cdot 4$
Ammoniak . . .	$\varepsilon = 22$
Äthylalkohol . . .	$\varepsilon = 25 \cdot 4$
Methylalkohol . .	$\varepsilon = 35 \cdot 4$
Nitromethan . . .	$\varepsilon = 41 \cdot 8$
Ameisensäure . .	$\varepsilon = 57$—62
Wasser	$\varepsilon = 81 \cdot 7$
Formamid	$\varepsilon = 94$
Cyanwasserstoff . .	$\varepsilon = 96$.

Für sämtliche zurzeit erforschten flüssigen Medien bewegen sich demnach die Dielektrizitätskonstanten zwischen $\varepsilon \leq 2$ bis $\varepsilon = 96$. Es beträgt also die Anziehung zwischen den Ionen in Blausäure nur $^1/_{96}$ von derjenigen in der Luft, bzw. $^1/_{48}$ von derjenigen in den Kohlenwasserstoffen.

Bekanntlich haben W. Nernst und J. J. Thomson gleichzeitig (1893) den Schluss gezogen, dass diejenigen Lösungsmittel die grösste Dissoziationskraft haben werden, welche die grössten Dielektrizitätskonstanten besitzen. Es ist von verschiedenen Seiten (Kahlenberg, W. Plotnikoff u. a.) das Vorhandensein dieser Wechselbeziehung in Abrede gestellt worden, indem man nicht einmal einen qualitativen Zusammenhang zwischen der Dissoziationskraft des Mediums und seiner Dielektrizitätskonstante zugegeben hat. Ferner hat man den Begriff „Dissoziationskraft" beanstandet. Tatsächlich spielen ja Gelöstes und Lösungsmittel eine gleich wesentliche Rolle bei der Ionenbildung; in dem Gelösten, sei es in seiner ursprünglichen Form, sei es nach vorheriger chemischer Wechselwirkung mit den Solvens, muss die Ionisierungstendenz als eine primäre Eigenschaft gegeben sein, das Solvens spielt dann die Rolle des Entwicklers dieser Eigenschaft, indem es als Dielektrikum die grössere oder geringere Existenzmöglichkeit der sich bildenden Ionen gewährleistet. Je grösser die Dielektrizitätskonstante des dielektrischen Mediums, desto grösser ist die der Assoziation der Ionen zu neutralen Molekeln entgegenwirkende Kraft, bzw. um so grösser ist die ionenerhaltende

Funktion des Mediums. Im Schlussergebnis wird der Dissoziationsgrad des Gelösten um so grösser sein, je grösser die Dielektrizitätskonstante ε des Solvens ist.

Sowohl Nernst, als auch Thomson formulierten den Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante und Dissoziation in genialer, doch ganz allgemeiner Weise. Noch 1913 spricht W. Nernst[1]) nur von „einem deutlichen Parallelismus zwischen elektrolytischer Dissoziation gelöster Stoffe und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels", gleichzeitig fügt er die Einschränkung hinzu, „dass ein absoluter Parallelismus nicht zu erwarten ist, weil noch andere Einflüsse als möglich sich vorhersehen lassen".

Eine Entscheidung dieser Frage, bzw. die Ermittelung des Betrages der etwaigen anderen Einflüsse je nach der Natur der beiden Lösungsgenossen und die Auffindung eines quantitativen Ausdrucks für den Zusammenhang zwischen Dissoziation und Dielektrizitätskonstante kann am ehesten auf experimentellem Wege von Fall zu Fall erhofft werden.

Die Rolle der chemischen Natur des Mediums lässt sich auswerten, wenn wir ein und denselben typischen binären Elektrolyten in Solventien von verschiedener chemischer Konstitution auf seine Dissoziation untersuchen; andererseits wird der Einfluss der Natur des Elektrolyten insbesondere zutage treten, wenn verschiedene Elektrolyte in ein und demselben Lösungsmittel der Untersuchung unterzogen werden. Die entsprechenden systematischen Untersuchungen sind nun zuerst von P. Walden[2]) (1905) ausgeführt worden, und mit Hilfe eines bestimmten Salzes, des Tetraäthylammoniumjodids $N(C_2H_5)_4J$, fand er erstmalig eine quantitative Wechselbeziehung, indem er solche Lösungen in den verschiedensten Solventien miteinander verglich, in welchen das Normalsalz den gleichen Dissoziationsgrad $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 =$ konst. aufwies. Alsdann besteht zwischen den zugehörigen Verdünnungen v aller Lösungen und den Dielektrizitätskonstanten ε der entsprechenden reinen Lösungsmittel die einfache Gleichung

$$\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} = \text{konst.},$$

d. h. $$\frac{\text{Dielektrizitätskonstante } \varepsilon}{\text{Lineare Konzentration } c^{1/3}} = \text{konst.}$$

---

[1]) Theoretische Chemie, VII. Aufl., S. 404 (1913).
[2]) Zeitschr. f. Physik. Chemie **54**, 228 (1905).

Derart ergab sich für das Salz $N(C_2H_5)_4J$ bei 25°:

bei $\alpha = 0{\cdot}47$, im Mittel $\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} = 75$
„ $\alpha = 0{\cdot}66$, „ „ „ $= 124$
„ $\alpha = 0{\cdot}83$, „ „ „ $= 240$
„ $\alpha = 0{\cdot}91$, „ „ „ $= 370$.

Bekanntlich hat W. Ostwald auf Grund des Massenwirkungsgesetzes eine quantitative Beziehung zwischen den α-Werten und zugehörigen Verdünnungen v eines gegebenen Elektrolyten abgeleitet und derart sein sogenanntes „Verdünnungsgesetz“ $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = K_0$ begründet. Wenn wir nun einen und denselben Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln auf diese Ostwaldsche Konstante untersuchen, indem wir solche Lösungen miteinander vergleichen wollen, bei denen der gewählte Elektrolyt praktisch den gleichen Dissoziationsgrad

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \text{konst.}$$

aufweist, dann könnten wir unsere Relation $\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} = \text{konst.}$ mit der Ostwaldschen Gleichung $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\cdot v} = K_0$ kombinieren, wenn wir in beiden Fällen dieselben α-Werte zugrunde legen. Offensichtlich besteht alsdann auch ein funktioneller Zusammenhang $K_0 = F(\varepsilon\ldots)$ zwischen den Ostwaldschen Verdünnungs- oder Dissoziationskonstanten K_0 in verschiedenen Solventien und den Dielektrizitätskonstanten ε dieser Lösungsmittel. Diese naheliegende Wechselbeziehung, sowie weiteres Belegmaterial für den Ausgangspunkt unserer Betrachtungen, nämlich für die Gleichung $\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} = \text{konst.}$ zu ermitteln, ist der Hauptzweck der vorliegenden Untersuchung.

Die annähernde Erfüllung der letztgenannten Gleichung durch das Salz $N(C_2H_5)_4J$ steht nämlich bisher vereinzelt da; man kann das gewählte Salz als ein ungeeignetes Objekt[1]) bezeichnen, weil es ein kompliziertes Kation enthält. Jedenfalls bedarf es zur Prüfung der Gleichung einer weiteren Zahl von typischen Elektrolyten, um die Rolle der chemischen Natur des Salzes, bzw. der Ionen, zu bestimmen. Im Nachfolgenden soll aus dem ganzen gegenwärtig in der Literatur vorliegenden Versuchsmaterial weiteres Beweismaterial beigebracht werden.

---

[1]) Solches behaupten Turner und Bissett (Journ. Chem. Soc. **105**, 947 [1914]), andererseits zählen Kraus und Bray (Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 1319 [1913]), gerade *NaJ*, *KJ*, *KCl* und die tetrasubstituierten Ammoniumsalze zu den gleichartig hochionisierten „typischen starken Elektrolyten“.

Zu diesem Behufe werden folgende Dissoziationsgrade α berücksichtigt:

$$\alpha = 0.50, \quad \alpha = 0.66-0.68 \text{ und } \alpha = 0.85-0.87.$$

Diese Dissoziationsgrade wurden durch praktische Erwägungen als die geeignetsten zur Prüfung diktiert; es sollten sowohl die besten, als auch die schlechtesten Ionisierungsmittel mit berücksichtigt werden, d. h. einerseits Lösungsmittel mit den höchsten Dielektrizitätskonstanten, andererseits Solventien mit geringerer Dielektrizitätskonstante. Dissoziationsgrade um 0.50 liegen bei den ersteren Solventien bereits in den Gebieten relativ grosser Konzentrationen, und der einfache Ausdruck $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ ist nicht mehr unbedingt ein richtiges Mass des Dissoziationsgrades, also noch geringere α-Werte zu wählen führt zu noch erheblicheren Irrtümern. Dissoziationsgrade $\alpha > 0.87$ setzen in den Solventien mit geringerer Dissoziationskraft schon solche Verdünnungen voraus ($V \gtreqless 8000$ l), bei denen direkte Leitfähigkeitsmessungen leicht fehlerhaft ausfallen oder garnicht ausgeführt worden sind. (Siehe die Tabelle auf folgender Seite.)

In der letzten Vertikalreihe findet sich das Produkt $\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v}$ aufgeführt. In 15 verschiedenen Solventien, deren Dielektrizitätskonstante zwischen $\varepsilon = 81.7$ bis 6.1 schwankt, sind für 10 verschiedene binäre Salze die Verdünnungen v fixiert, bei denen der Dissoziationsgrad $\alpha = 0.50$ beträgt. Das Produkt $\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v}$ ergibt im Mittel den Wert 80; die vorhandenen Abweichungen können teils auf die individuelle Rolle der einzelnen Salze, teils auf Beobachtungsfehler bei der Ermittelung der hierhergehörigen Grössen zurückgeführt werden. Jedenfalls wird man das Vorhandensein eines Naturgesetzes nicht verneinen, wenn man beachtet, dass die Verdünnungen zwischen $v = 0.7$ bis 1700, die Dielektrizitätskonstanten zwischen $\varepsilon = 81.7$ bis 6.1 schwanken.

Eine praktische Verwendung dieses Produktes $\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} = 80$ soll noch hervorgehoben werden, nämlich die Ermittelung des Grenzwertes λ_∞ der Leitfähigkeit für ein gegebenes Salz in einem bestimmten Ionisierungsmittel, dessen ε bekannt ist. Als Beispiel nehmen wir Natriumjodid NaJ in Propylalkohol: es soll λ_∞ (oder μ_∞) ermittelt werden.

Zuerst berechnen wir die Verdünnung v, bei welcher $\alpha = 0.50$ beträgt:

$$v = \frac{(80)^3}{\varepsilon} = \frac{(80)^3}{23} = 43.1,$$

wenn die Dielektrizitätskonstante des Propylalkohols $\varepsilon = 23$ ist.

Dissoziationsgrad: $\alpha = 0{\cdot}50$ bei $t = 25^\circ$.

Dissoziationskonstante nach Ostwald $K_0 = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = \frac{0{\cdot}25}{0{\cdot}50\cdot v} = \frac{1}{2v}$.

Solventien	Dielektrizitätskonstante ε	Salze	Verdünnung v	$K_0 = \frac{1}{2v}$	$\frac{\sqrt[3]{K_0}}{\varepsilon}$ = konst.	$\varepsilon\cdot\sqrt[3]{v}$ = konst.
Wasser	81·7	$AgNO_3$	0·7	0·72	0·0109	73
Ameisensäure . .	62	$NaCl$	2·1	0·24	0·0100	79
Furfurol	42	$N(C_2H_5)_4J$	5·0	0·10	0·0110	72
Nitromethan . . .	41·8	$N(C_2H_5)_4J$	6·5	0·077	0·0102	78
Acetonitril . . .	36·4	KJ	11·0	0·045	0·0098	81
„ . . .	„	$N(C_2H_5)_4J$	9·0	0·056	0·0105	76
Methylrhodanid . .	35·9	$N(C_2H_5)_4J$	9·0	0·056	0·0106	75
Methylalkohol . .	35·4	$LiNO_3$	9·0	0·056	0·0108	74
„ . . .	„	$N(C_2H_5)_4J$	10·5	0·048	0·0103	78
Proprionitril . . .	27·5	$N(C_3H_7)_4J$	21	0·024	0·0105	76
„ . . .	„	$N(C_2H_5)_4J$	25	0·020	0·0099	80
Äthylalkohol . . .	25·4	$LiCl$	35	0·014	0·0095	83
„ . . .	„	$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	40	0·0125	0·0092	87
Ammoniak ($t = 33^\circ$)	22	$NaNO_3$	70	0·0071	0·0087	90
Aceton	21·2	KJ	60	0·0083	0·0096	83
„ . . .	„	LiJ	73	0·0070	0·0090	90
Acetylbromid . .	16·2	$N(C_2H_5)_4J$	140	0·0036	0·0094	84
Benzylcyanid . .	15·0	$N(C_2H_5)_4J$	150	0·0033	0·00994	80
Pyridin	12·4	KJ	>200 } 300	0·0017	0·0096	83
„ . . .	„	$N(C_2H_5)_4J$	400			
Isobutylalkohol . .	6·1	$N(C_7H_8)_4J$	1700	0·00029	0·00108	73
				im Mittel	0·0100	80

Alsdann bestimmen wir die der Verdünnung $v = 43{\cdot}1$ entsprechende molekulare Leitfähigkeit μ_v; wir benutzen die Messungen von Ottiker, welcher folgende Werte gibt:

$$t = 18^\circ \qquad v = 31{\cdot}8 \qquad 52{\cdot}5$$
$$\mu_v = 8{\cdot}85 \qquad 10{\cdot}13,$$

hieraus für $v = 43{\cdot}1$:

$$\mu_{43\cdot1} = 9{\cdot}53.$$

Nun war die Bedingung gestellt, dass bei dieser Verdünnung der Dissoziationsgrad $\alpha = 0{\cdot}50$ sein sollte, also

$$\alpha = \frac{\mu_{43\cdot1}}{\mu_\infty} = \frac{9{\cdot}53}{\mu_\infty} = 0{\cdot}50,$$

hieraus resultiert

$$\mu_\infty = 19{\cdot}1.$$

Ottiker gibt auf Grund seiner direkten Messungen (bis hinauf zu 16700 l) den Endwert

$$\mu_\infty = 19{\cdot}25 \pm 0{\cdot}2.$$

Wir haben noch eine andere Wechselbeziehung abzuleiten versucht, nämlich den Zusammenhang zwischen meiner Konstante

$$\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} = \text{konst.}$$

und der Ostwaldschen Dissoziationskonstante

$$K_0 = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}.$$

Bekanntlich gehorchen nicht diesem Gesetze die starken Elektrolyte in wässerigen, sowie in zahlreichen nichtwässerigen Lösungen. Die Ostwaldsche Konstante lässt sich nun zu Orientierungszwecken und unter den gleichen Bedingungen unschwer berechnen, wenn wir die Werte der obigen Tabelle benutzen. Ist $\alpha = 0{\cdot}50$ für alle Solventien und Salze bei derselben Temperatur $t = 25^\circ$, dann geht die Ostwaldsche Konstante über in

$$K_0 = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = \frac{(0{\cdot}50)^2}{0{\cdot}50 \cdot v} = \frac{1}{2v},$$

d. h. sie ist gleich der Hälfte derjenigen Gesamtkonzentration, bei welcher der Elektrolyt zu 50% in Ionen gespalten ist. Unter Verwendung dieser Gleichung haben wir in der fünften Vertikalreihe die Dissoziationskonstanten K_0 aufgeführt, sie schwanken je nach dem Solvens zwischen $K_0 = 0{\cdot}72$ bis $0{\cdot}00029$, d. h. je grösser die dissoziierende Kraft des Solvens, um so grösser ist für ein und dasselbe Salz die Ostwaldsche Dissoziations- oder Affinitätskonstante K_0.

Alsdann lässt sich noch eine gesetzmässige Beziehung zwischen dieser Dissoziationskonstante K_0 und der Dielektrizitätskonstante ε des Salzes aufstellen. Gegeben ist:

$$\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} = K_1 = 80 \quad \text{und} \quad K_0 = \frac{1}{2v},$$

hieraus ergibt sich

$$\frac{\sqrt[3]{K_0}}{\varepsilon} = \frac{1}{K_1 \cdot \sqrt[3]{2}} = \frac{1}{80 \cdot \sqrt[3]{2}} = 0{\cdot}00992 = \text{konst.},$$

d. h.

$$\frac{\varepsilon}{K_0^{1/3}} = \frac{\text{Dielektrizitätskonstante } \varepsilon \text{ des Solvens}}{\text{Lineare Dissoziationskonstante } K_0^{1/3}} = \text{konst.}, = K_2$$

oder: die lineare Dissoziationskonstante $K_0^{1/3}$ ist direkt pro-

portional der Dielektrizitätskonstante ε des Lösungsmittels

$$K_0^{1/3} = K_2 \cdot \varepsilon.$$

In der vorletzten Vertikalreihe findet sich das Material zur Prüfung dieser Beziehung. Der Mittelwert beträgt

$$\frac{\sqrt[3]{K_0}}{\varepsilon} = 0.0100,$$

während berechnet wurde 0·00992. Gleichzeitig tritt auch ein gewisser Einfluss der einzelnen Salze hervor; dieser individuelle Einfluss, der mit der Natur des Salzes zusammenhängt, äusserte sich schon bei der Auswertung der Dissoziationskonstante K_0, er ist von keinem erheblichen Betrage, — nach den tabellierten Werten zu urteilen beträgt er für verschiedene binäre starke Salze etwa 3—5%, wenn wir den Ausdruck $\frac{\sqrt[3]{K_0}}{\varepsilon}$ betrachten. —

Nunmehr wollen wir zu den Dissoziationsgraden $\alpha = 0·066$ bis 0·68 übergehen und auch an diesen Lösungen in den verschiedenen Solventien die gleichen Beziehungen prüfen. (Siehe folgende Tabelle.)

Dissoziationsgrad $\alpha = 0·66$ bis 0·68. $t = 25°$.

Solventien	Dielektrizitätskonstante ε	Salze	Verdünnung V in Lit.	Diss.-Grad α	$\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v}$	Autoren
Formamid . .	94	$NaBr$	2·8	0·67	132	H. C. Jones
Wasser . . .	81·7	$N(CH_3)_4J$	3·82	0·67	127	P. Walden
Nitromethan. .	41·8	$N(C_2H_5)_4J$	30	0·67	130	„
Methylalkohol .	35·4	KJ	50	0·68	130	J. Fischler
„ . .	35·4	LiJ	48	0·66	129	Serkow
Acetonitril . .	36·4	KJ	45	0·67	130	Philip u. Courtman
„ . .	36·4	$N(C_2H_5)_4Cl$	40	0·66	125	P. Walden
Propionitril . .	27·5	$N(C_2H_5)_4J$	110	0·67	132	„
Äthylalkohol .	25·4	KJ	136·7	0·68	131	Philip u. Courtman
„ . .	25·4	$KAg(CN)_2$	128	0·66	128	L. Pissarjewsky
Propylalkohol .	22 (23)	NaJ	220	0·67	133	Nicollier
flüss. Ammoniak	22 (—33°)	NaJ	215	0·67	132	Franklin u. Kraus
Aceton . . .	21·2	NaJ	240	0·68	132	Dutoit u. Levrier
Epichlorhydrin .	22·6	$N(C_2H_5)_4Cl$	196	0·675	131	P. Walden
Benzylcyanid .	15–16·7–18·2	$N(C_2H_5)_4J$	400	0·66	129	„
Methyläthylketon	17·8	NaJ	388	0·656	130	Nicollier
Acetylbromid .	16·2	$N(C_2H_5)_4J$	550	0·67	133	P. Walden
Benzaldehyd. .	16·0	$N(C_2H_5)_4J$	550	0·66	131	„
			i. Mittel	0·67	**130**	

Zur Veranschaulichung der Verhältnisse bei dem Dissoziationsgrade $\alpha = 0.66$ bis 0.68 haben wir die zugehörigen Daten für 15 Solventien tabelliert; als Elektrolyte, und zwar binäre Salze, treten uns entgegen: $NaBr$, NaJ, KJ, $KAg(CN)_2$, LiJ, sowie $N(CH_3)_4J$, $N(C_2H_5)_4Cl$ und $N(C_2H_5)_4J$. Der Einfluss der Natur der Elektrolyten ist wiederum ein relativ geringer (bis zu 5%). Der Einfluss der Natur des Solvens tritt dagegen deutlich hervor, indem v zwischen 2·8—550 variiert. Das Produkt $\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v}$ führt für die 8 verschiedenen Salze zum Mittelwert 130, bestätigt also auch hier mit befriedigender Genauigkeit die Regel

$$\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} = \text{konst.}$$

Gleichzeitig wollen wir nachschauen, welche Werte die Ostwaldsche Verdünnungskonstante für diese Dissoziationsgrade annimmt, — der Theorie nach sollten die K-Werte für die einzelnen Solventien übereinstimmen mit den für $\alpha = 0.50$ ermittelten Werten — alsdann wollen wir wiederum unsere Gleichung

$$\frac{\varepsilon}{\sqrt[3]{K_0}} = \text{konst., bzw. } \frac{\sqrt[3]{K_0}}{\varepsilon} = \text{konst.}$$

prüfen.

Solventien	Dielektrizitätskonstante ε	Verdünnung v	$K_0 = \frac{1.332}{v}$	$\frac{\varepsilon}{\sqrt[3]{K_0}}$	$\frac{\sqrt[3]{K_0}}{\varepsilon}$
Formamid . . .	94	2·8	0·476	120·3	0·00831
Wasser	81·7	3·82	0·349	116·1	0·00862
Nitromethan . . .	41·8	30	0·0444	118·1	0·00847
Acetonitril . . .	36·4	40 (45)	{0·0333 {0·0296	(115·3)} 117·7}	0·00849
Methylalkohol . .	35·4	48	0·028	118	0·00849
Propionitril . . .	27·5	110	0·0121	119·8	0·00835
Äthylalkohol . . .	25·4	i. M. 132	0·0101	117·5	0·00851
Propylalkohol . .	22 (23)	220	0·0060	121·0	0·00827
Epichlorhydrin . .	22·6	196	0·0068	119·3	0·00858
flüss. Ammoniak .	22	215	0·0062	119·7	0·00835
Aceton	21·2 (20·7)	240	0·0056	119·4	0·00838
Methyläthylketon .	17·8	388	0·00343	118·0	0·00847
Benzylcyanid . . .	15 (16·7, 18·2)	400	0·00333	120·7	0·00828
Acetylbromid . .	16·2	550	0·00242	120·6	0·00829
Benzaldehyd . . .	16·0	550	0·00242	119·1	0·00839
				119·0	**0·00840**
				als Mittelwert	

Falls $\alpha_1 = \alpha_2 =$ konst. ($= 0.666$: i. Mittel), dann ist

$$K_0 = \frac{\alpha \cdot \alpha}{(1 - \alpha) v} = \frac{0.666 \cdot 0.666}{0.333 \times v}$$

oder

$$K_0 = \frac{2 \times 0.666}{v} = \frac{1.332}{v}.$$

(Siehe Tabelle Seite 271.)

Zu allererst sei hervorgehoben, dass die Ostwaldschen Verdünnungs- oder Affinitätskonstanten K_0 für die einzelnen Medien, je nach der Ionisierungskraft derselben, zwischen $K_0 = 0.476$ bis 0.00242 schwanken, demnach wiederum für ein und dasselbe starke binäre Salz oder für gleich starke typische Salze etwa im Verhältnis von 200:1 sich verringern können. Beim Gegenüberstellen der Zahlenwerte dieser Konstanten K_0 für die beiden Dissoziationsgrade $\alpha = 0.666$ und $\alpha = 0.50$ finden wir eine erhebliche Diskrepanz, und zwar weisen die K_0-Werte eine fallende Tendenz auf, wenn die Dissoziationsgrade α gleichzeitig von $\alpha = 0.50$ auf $\alpha = 0.666$ ansteigen.

Was nun unsere quantitative Wechselbeziehung zwischen den Affinitätskonstanten K_0 in den einzelnen Solventien und deren Dielektrizitätskonstanten ε betrifft, so finden wir dieselbe auch für diese Dissoziationsgrade wiederum in befriedigender Weise erfüllt. Ungeachtet der erheblichen Schwankungen der Werte für die Dielektrizitätskonstanten, und zwar vom Höchstwert $\varepsilon = 94$ bis auf $\varepsilon = 16.0$ herab, also nahezu um 600%, sowie der Verschiebungen in den Zahlengrössen der Ostwaldschen Konstanten K_0 von 0.476—0.00242, also um das 200fache, ist der Quotient $\frac{\varepsilon}{\sqrt[3]{K_0}}$ oder $\varepsilon \cdot K_0^{-1/3}$ innerhalb der Fehlergrenzen konstant und zwar

$$\frac{\varepsilon}{\sqrt[3]{K_0}} = 119.0, \quad \text{bzw.} \quad \frac{\sqrt[3]{K_0}}{\varepsilon} = 0.00840.$$

Eine Bestätigung dieses Wertes können wir erhalten, wenn wir die Gleichung Ostwalds

$$K_0 = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) v} = \frac{1.332}{v}$$

mit meiner obigen Gleichung $\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} =$ konst. $= 130$ kombinieren.

Alsdann erhalten wir:

$$\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} = 130, \quad \text{also} \quad \sqrt[3]{v} = \frac{130}{\varepsilon}, \quad \text{und} \quad K_0 = \frac{1.332}{v},$$

oder

$$v = \frac{1.332}{K_0}, \quad \text{bzw.} \quad \sqrt[3]{v} = \frac{\sqrt[3]{1.332}}{\sqrt[3]{K_0}},$$

hieraus ergibt sich:

$$\sqrt[3]{v} = \frac{130}{\varepsilon} = \frac{\sqrt[3]{1.332}}{\sqrt[3]{K_0}},$$

oder

$$\frac{\sqrt[3]{K_0}}{\varepsilon} = \frac{\sqrt[3]{1.332}}{130} = 0.00846.$$

Wie zu ersehen ist, stimmen beide auf verschiedenen Wegen abgeleiteten Werte innerhalb eines Prozentes miteinander überein.

Wenden wir uns jetzt einer höheren Ionenkonzentration zu, indem wir die Elektrolyte in den verschiedenartigen Ionisierungsmitteln gleichartig zu 85—87 % dissoziiert sein lassen. Für den Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = 0.85$ bis 0.87 stehen in der chemischen Fachliteratur ausgiebige Daten zur Verfügung; unterstreichen wollen wir noch den Umstand, dass für diese Dissoziationsstufe die Mannigfaltigkeit der von uns mitberücksichtigten binären Salze eine weit grössere ist, als in den anderen tabellarischen Zusammenstellungen. An Lösungsmitteln haben wir wiederum solche mit der höchsten dissoziierenden Kraft (bzw. mit den grössten Dielektrizitätskonstanten ε) neben diejenigen mit sehr geringem Dissoziationsvermögen gesetzt, um einen Querschnitt durch das ganze Gebiet der Ionisatoren zu legen.

Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz erhält dann für den Dissoziationsgrad $\alpha = 0.85$ bis 0.87 folgende einfache Gestalt:

$$K_0 = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = \frac{(0.86)^2}{(1-0.86)\cdot v} = \frac{5.3}{v}.$$

(Siehe folgende Tabelle S. 274 u. 275.)

Die folgende Zusammenstellung behandelt 21 Lösungsmittel, deren Dielektrizitätskonstanten innerhalb des ganzen Gebietes der eingehender auf ihre Dissoziationskraft untersuchten Lösungsmittel liegen, und zwar bewegen sich die Dielektrizitätskonstanten zwischen $\varepsilon = 96$ bis 12.4. Die Zahl der berücksichtigten Salze beträgt etwa zwei Dutzend und umfasst die verschiedenen typischen binären Salze, bzw. die starken salzartigen Elektrolyte mit einfachen (elementaren) und komplizierten Ionen. Die Verdünnungen v, bei denen der Dissoziationsgrad $\alpha = 0.86$ (im Mittel) erreicht ist, sind auf das enorme Verdünnungsgebiet $v = 16$ bis 8000 l verteilt. Das Endergebnis dieser Prüfung

Dissoziationsgrad $\alpha = 0{\cdot}85$ bis $0{\cdot}87$. $t = 25$.

Solventien	ε	Salze	Verdünnung v	Zugehör. α	Autoren	$\varepsilon \sqrt[3]{v}$	Dissoziationskonstante $K_0 = \frac{5{\cdot}3}{v}$	$\frac{\varepsilon}{\sqrt[3]{K_0}}$
Cyanwasserstoff . . . . ($t = 0°$)	96	KJ	16	0·855	Centnerszwer	242	0·33	140
Formamid	94	$N(C_2H_5)_4J$	18	0·86	Jones, Davis	247	0·30	141
Wasser . . . . ($t = 18$, bzw. 25°)	81·7	für 14 binäre Salze berechnet	32	0·85—0·87	Kohlrausch, Bredig, Jones, Ostwald u. a.	259	0·17	148
Ameisensäure	57—62	$NaCl$	96	0·85	Zannin.-Tessarin	261	0·055	150
Glyzerin	56	KJ	100	0·87	Jones u. Schmidt	260	0·053	149
Gemisch aus $50\,H_2O + 50\,C_2H_5OH$ . .	44	$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	200	0·85	Walker u. Hambly	257	0·027	147
Acetonitril	35·8—36·4	$AgNO_3$	360	0·878	Dutoit	255	0·014	150
„	35·8—36·4	KJ	400	0·83	Walden	264		
Methylrhodanid	35·9	$N(C_2H_5)_4J$	400	0·857	„	264	0·0132	151
Nitrobenzol	35·5	$N(C_3H_7)_4J$	400	0·84	„	262	0·0133	150
„	35·5	$N(C_2H_5)_4J$	400	0·85	„	262		
Methylalkohol	35·4	$LiCl$	360	0·85	Carrara, Serkov	252	0·0133	149
„	35·4	KJ	400	0·854	H. C. Jones	261		
„	35·4	$NaCl$	420	0·86	Carrara	265		
. . . .	35·4	$KAg(CN)_2$	384	0·871	Pissarjewsky	257		
Antimontrichlorid $SbCl_3$. ($t = 100°$)	33	KCl	512	0·86	Klemensiewicz	264	0·0135	139
Propionitril	27·5	$N(C_3H_7)_4J$	868	0·851	Walden	262	0·0061	151
Benzonitril	26·3	NaJ	1000	0·85	Dutoit	263	0·0053	151
Äthylalkohol 25° . . .	25·4	$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	1000	0·855	Walker u. Hambly	254	0·0052	147
„ 25°	25·4	$KAg(CN)_2$	1024	0·864	Pissarjewsky	256		

Propionitril	27·5	$N(C_3H_7)_4J$	868	0·851	Walden	262	0·0061	151
Benzonitril	26·3	NaJ	1000	0·85	Dutoit	263	0·0053	151
Äthylalkohol 25° . . .	25·4	$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	1000	0·855	Walker u. Hambly	254	0·0052	147
„ 25° . . .	25·4	$KAg(CN)_2$	1024	0·864	Pissarjewsky	256		
„ 45° . . .	21	KBr	2048	0·86	„	264	0·0052	147
„ 45° . . .	21	$KAg(CN)_2$	1800	0·86	„	256		
„ 18° . . .	25·5	CH_3COONa	1024	0·87	Völlmer	257	0·0050	149
„ 18° . . .	25·5	CH_3COOK	1124	0·86	„	265		
Aceton 0°	23	KJ	1600	0·83	Walden	269	0·0033	154
Flüssiges Ammoniak . . ($t = -33°$)	22	$LiNO_3$		0·83				
„ . . .	22	$AgNO_3$		0·86				
„ . . .	22	$NaNO_3$		0·87				
„ . . .	22	$NaBr$		0·85				
„ . . .	22	NaJ	1600 bis 1800	0·89	Edw. Franklin u. Kraus	263	0·0031	151
„ . . .	22	KJ		0·89				
„ . . .	22	KNO_3		0·80				
„ . . .	22	NH_4NO_3		0·87				
„ . . .	22	NH_4Br		0·84				
„ . . .	22	$N(C_2H_5)_2H_2Cl$		0·80				
				0·85				
Acetophenon (25°) . . .	18·2	NaJ	3000	0·88	Dutoit	261	0·0018	150
Methyläthylketon (25°) . .	17·8	NaJ	3000	0·87	„	257	0·0018	146
Anisaldehyd	15·5	$N(C_2H_5)_4J$	5000	0·86	Walden	265	0·0011	150
Schwefeldioxyd SO_2 . . ($t = -15°$)	13	RbJ	8000	0·84	Gyr	260	0·00066	149
„ . . .	13	KJ	8000	0·85	„	260		
Pyridin	12·4	$N(C_2H_5)_4J$	8000	0·86	Walden	250	0·00066	149
					im Mittel	260	im Mittel	149

führt zum Schluss, dass für die so mannigfaltigen Vergleichsbedingungen wiederum die Gleichung gilt:

$$\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} = \text{konst.} = 260.$$

Nunmehr wollen wir uns wiederum der Ostwaldschen Dissoziationskonstante K_0 zuwenden und die vorhin für $\alpha = 0{\cdot}50$ abgeleitete Relation

$$\frac{\sqrt[3]{K_0}}{\varepsilon} = \text{konst.}$$

auch bei den Dissoziationsgraden $\alpha = 0{\cdot}85$ bis $0{\cdot}87$ (im Mittel $0{\cdot}86$) auf ihre Richtigkeit prüfen.

Die Ostwaldsche Konstante nimmt für $\alpha = 0{\cdot}86$ folgende Form an:

$$K_0 = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = \frac{0{\cdot}86^2}{(1-0{\cdot}86)v} = \frac{5{\cdot}3}{v}.$$

Dieserart sind nun in der vorletzten Vertikalreihe die Dissoziations- oder Affinitätskonstanten K_0 nach Ostwald berechnet worden. Die Zahlenwerte schwanken je nach den Solventien

zwischen $K_0 = 0{\cdot}33$ (in Cyanwasserstoff) und $0{\cdot}00066$ (in Pyridin).

Der Natur des Salzes kommt ein gewisser Einfluss auf die Zahlenwerte der Konstante zu, infolgedessen treten für die verschiedenen Salze in ein und demselbeu Lösungsmittel Differenzen bis zu einigen Prozenten auf.

Die letzte Vertikalreihe zeigt den Zusammenhang zwischen dieser Dissoziationskonstante und der Dielektrizitätskonstante, indem wiederum resultiert:

$$\frac{\text{Dielektrizitätskonstante}}{\text{Lineare Dissoziationskonstante}} = \frac{\varepsilon}{K_0^{1/3}} = \text{konst.} = \mathbf{149}.$$

Diese Konstante lässt sich vorausberechnen, wenn wir das Produkt $\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} = 260$ zum Ausgang nehmen. Kombinieren wir diese Gleichung mit der anderen:

$$K_0 = \frac{5{\cdot}3}{v},$$

so erhalten wir:

$$\frac{260}{\varepsilon} = \left(\frac{5{\cdot}3}{K_0}\right)^{1/3}, \quad \text{oder} \quad \frac{\varepsilon}{K_0^{1/3}} = \frac{260}{5{\cdot}3^{1/3}} = \mathbf{149},$$

also übereinstimmend mit dem Mittelwert aus der obigen Tabelle.

Der reziproke Wert unserer Konstanten $\frac{\varepsilon}{K_0^{1/3}} = 149$ ist

$$K_w = \frac{K_0^{1/3}}{\varepsilon} = \frac{1}{149} = \mathbf{0{\cdot}00669},$$

oder die Ostwaldsche Konstante bei $\alpha = 0{\cdot}86$ beträgt demnach für typische starke binäre Salze in einem Solvens mit der Dielektrizitätskonstante ε

$$K_0 = (0{\cdot}00669 \times \varepsilon)^3.$$

Zusammenfassend können wir sagen, dass für zahlreiche einfach gebaute binäre Salze, also starke und analog dissoziierende Elektrolyte folgende Regelmässigkeiten eine annähernde Geltung haben, wenn wir diese Salze in verschiedenen Lösungsmitteln (mit der Dielektrizitätskonstante ε) bei den Verdünnungen v miteinander vergleichen:

1. Bei gleichem Dissoziationsgrad $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$ aller Lösungen stehen die zugehörigen Verdünnungen v_1, v_2, v_3 usw., bzw.

$$\frac{1}{c_1}, \quad \frac{1}{c_2}, \quad \frac{1}{c_3},$$

und die Dielektrizitätskonstanten ε_1, ε_2, ε_3 usw. der entsprechenden Lösungsmittel in dem einfachen Verhältnis zueinander:

$$\frac{\varepsilon}{c^{1/3}} = \text{konst.}, \quad \text{oder} \quad c^{1/3} = \text{konst. } \varepsilon,$$

d. h.

$$\frac{\text{Dielektrizitätskonstante } \varepsilon}{\text{lineare Konzentration der Lösung } c^{1/3}} = \text{konst.},$$

also: bei gleichem Dissoziationsgrade des Elektrolyten in verschiedenen Ionisierungsmitteln ist die zugehörige lineare Konzentration $c^{1/3}$ der Lösungen direkt proportional der Dielektrizitätskonstante ε der betreffenden Lösungsmittel.

2. Vergleichen wir die analogen Elektrolyte bei denselben Dissoziationsgraden α in verschieden stark ionisierenden Medien und wenden wir auf sie das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz

$$K_0 = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$$

an, so ergibt sich durch Kombination dieser theoretischen Gleichung mit der obigen empirischen Beziehung die Gleichung

$$\frac{\varepsilon_1}{\sqrt[3]{K_1}} = \frac{\varepsilon_2}{\sqrt[3]{K_2}} = \cdots \frac{\varepsilon}{\sqrt[3]{K_0}} = \text{konst.} = K_w,$$

d. h.

$$\frac{\text{Dielektrizitätskonstante } \varepsilon \text{ des Mediums}}{\text{lineare Dissoziationskonstante } K_0^{1/3} \text{ des Salzes}} = \text{konst.},$$

oder

$$K_0^{1/3} = \text{konst.} \times \varepsilon,$$

die lineare Ostwaldsche Dissoziationskonstante $K_0^{1/3}$ ein und desselben Salzes in verschiedenen Lösungsmitteln ist direkt proportional der Dielektrizitätskonstante ε dieser Medien.

3. Bei gleichen Dissoziationsgraden in verschiedenen Ionisierungsmitteln stehen die zugehörigen Dissoziationskonstanten im umgekehrten Verhältnis zueinander wie die Verdünnungen, d. h.

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{v_2}{v_1},$$

oder

$$K_1 \times v_1 = K_2 \times v_2 = \cdots K_0 \times v = \text{konst.} = \frac{K_0}{c},$$

oder

$$K_0 = \text{konst.} \times c.$$

Also: die Dissoziationskonstante (nach Ostwald) K_0 ist direkt proportional der Konzentration c in den betreffenden Lösungsmitteln. Es ist nämlich, z. B. für $\alpha = 0{\cdot}865 = \text{konst.}$, in den verschiedenen Solventien $K_0 = \frac{1{\cdot}332}{v_1}$; für das eine Solvens sei die Verdünnung $= v_1$, für das zweite $= v_2$ usw., dann gilt ja die Beziehung

$$K_1 : K_2 = \frac{1{\cdot}332}{v_1} : \frac{1{\cdot}332}{v_2} = v_2 : v_1,$$

oder, da v umgekehrt proportional ist der Konzentration c, also $v = \frac{1}{c}$, so resultiert

$$\frac{K_1}{c_1} = \frac{K_2}{c_2} \ldots = \frac{K}{c} = \text{konst.}$$

Gehen wir jetzt näher auf die Frage ein, wie die Zahlenwerte der Konstanten

$$K_w = \frac{\varepsilon}{\sqrt[3]{K_0}}, \quad \text{bzw.} \quad \frac{K_0^{1/3}}{\varepsilon}$$

in Abhängigkeit von den gewählten Dissoziationsgraden α sich ändern?

Für die verschiedenen Lösungsmittel hatten wir als Mittelwerte dieser Konstanten erhalten: falls

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 \cdots = \alpha,$$

$$\alpha = 0{\cdot}50 \qquad 0{\cdot}666 \qquad 0{\cdot}860$$

$$\Delta'\alpha = 0{\cdot}166 \qquad \Delta'' = 0{\cdot}194$$

dann ergab sich

$$\frac{K_0^{1/3}}{\varepsilon} = 0{\cdot}0100 \qquad 0{\cdot}00846 \qquad 0{\cdot}00669$$

$$\Delta_1 = -0{\cdot}00154 \quad \Delta_2 = -0{\cdot}00177.$$

Hieraus erhalten wir

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{\Delta'\alpha}{\Delta_1} = -\dfrac{0{\cdot}166}{0{\cdot}00154} = -108 \\[2ex] \dfrac{\Delta''\alpha}{\Delta_2} = -\dfrac{0{\cdot}194}{0{\cdot}00177} = -109 \end{array}\right| \begin{array}{l} \text{im Mittel } -109, \text{ oder} \\[1ex] \dfrac{\Delta K_w}{\Delta \alpha} = -\dfrac{1}{109} = -0{\cdot}0092, \end{array}$$

d. h. für das Dissoziationsintervall $\alpha = 0{\cdot}50$ bis $0{\cdot}866$ (bis $1{\cdot}00$) entspricht jeder Zunahme von α um 0·1 eine Abnahme der Konstanten $K_w = \frac{K_0^{1/3}}{\varepsilon}$ um 0·0092, bzw. für den Dissoziationsgrad α beträgt die Konstante

$$K_w = [0{\cdot}0100 - 0{\cdot}0092\,(\alpha - 0{\cdot}50)].$$

Nehmen wir nun die extremsten Verdünnungen $v = \infty$, bei welchen also $\alpha = 1{\cdot}00$ ist, dann ergibt sich für die Konstante K_w

$$K_w = \frac{K_0^{1/3}}{\varepsilon} = [0{\cdot}0100 - 0{\cdot}0092\,(1{\cdot}00 - 0{\cdot}50)] = 0{\cdot}0054.$$

Wollen wir jetzt für ein bestimmtes Lösungsmittel den Zahlenwert der Ostwaldschen Konstante K_0 für die Grenzverdünnung $v = \infty$ ermitteln, so müssen wir die Dielektrizitätskonstante ε kennen. Dann erhalten wir $K_0 = [0{\cdot}0054 \times \varepsilon]^3$, z. B.

für Wasser als Solvens . . $\varepsilon = 81{\cdot}7$ } . . . $K_0 = (0{\cdot}0054 \times 81{\cdot}7)^3 = 0{\cdot}441^3 = 0{\cdot}086$;

für Methylalkohol als Solvens $\varepsilon = 35{\cdot}4$ } . . . $K_0 = (0{\cdot}0054 \times 35{\cdot}4)^3 = 0{\cdot}1912^3 = 0{\cdot}0070$;

für Schwefeldioxyd als Solvens $\varepsilon = 13$ } . . . $K_0 = (0{\cdot}0054 \times 13)^3 = 0{\cdot}0702^3 = 0{\cdot}000346$.

Im allgemeinen lässt sich also sagen, dass für die starken binären Salze die Ostwaldsche Konstante K_0 im Dissoziationsgebiet von $\alpha = 0{\cdot}86$ bis $\alpha = 1{\cdot}00$ nahezu um die Hälfte ihres Wertes abnimmt, d. h. der vollständigen Dissoziation mit $\alpha = 1{\cdot}00$ entspricht eine Konstante K_0, die praktisch den halben Wert der Konstante bei $\alpha = 0{\cdot}86$ repräsentiert.

Was nun die von uns eingeführte Konstante $K_w = \frac{K_0^{1/2}}{\varepsilon}$ betrifft, so lässt sich für sie nochmals in Erinnerung bringen, dass sie bei $\alpha = 0{\cdot}50$ den Wert $K_w = 0{\cdot}0100$ im Mittel aufwies, bei $\alpha = 1{\cdot}00$ jedoch auf $K_w = 0{\cdot}0054$ zurückgegangen war, d. h. bei vollständiger Ionenspaltung der typischen (starken) binären Salze besitzt die Konstante $\frac{K_0^{1/2}}{\varepsilon}$ annähernd den halben Wert von der Konstante bei $\alpha = 0{\cdot}50$.

Nunmehr wollen wir uns der Analyse der für die verschiedenen Dissoziationsgrade erhaltenen Dissoziationskonstanten K_0 zuwenden. Wie verändern sich die Zahlenwerte der Konstanten K_0 mit der Veränderung der Dissoziationsgrade α? Greifen wir zur Veranschaulichung einige Beispiele heraus.

	Solvens Wasser	Acetonitril	Solvens Methylalkohol
Dissoziationsgrad $\alpha = 0{\cdot}500$ Undissoz. Anteil $(1 - \alpha) = 0{\cdot}50$	$K_0' = 0{\cdot}72$	$K_0' = 0{\cdot}051$	$K_0' = 0{\cdot}048$
Dissoziationsgrad $\alpha = 0{\cdot}667$ Undissoz. Anteil $(1 - \alpha) = 0{\cdot}33$	$K_0'' = 0{\cdot}35$	$K_0'' = 0{\cdot}033$	$K_0'' = 0{\cdot}028$
Dissoziationsgrad $\alpha = 0{\cdot}865$ Undissoz. Anteil $(1 - \alpha) = 0{\cdot}135$	$K_0''' = 0{\cdot}175$	$K_0''' = 0{\cdot}014$	$K_0''' = 0{\cdot}0133$

Allgemein ist das Bestreben wahrnehmbar, dass die Zahlenwerte der Konstante K_0 in jedem einzelnen Solvens um so kleiner werden, je grösser der dissoziierte Anteil α des Elektrolyten wird, also, den kleinsten Dissoziationsgraden α entsprechen die grössten Werte, den grössten Dissoziationsgraden α die geringsten Zahlenwerte der Ostwaldschen Konstanten. Ziehen wir nun den undissoziierten Anteil des Elektrolyten $(1 - \alpha)$ heran, so erkennen wir z. B. an den beiden Vertikalreihen von Acetonitril und Methylalkohol, dass eine annähernde Proportionalität zwischen den Beträgen des undissoziierten Anteils $(1 - \alpha)$ und den zugehörigen Dissoziationskonstanten K_0 obwaltet, indem für jedes Solvens $K_0' : K_0'' \sim (1 - \alpha') : (1 - \alpha'')$ ist.

In der nachstehenden Tabelle wollen wir diesem Zusammenhange eingehender nachgehen. In erster Annäherung wollen wir eine direkte Proportionalität voraussetzen und $\frac{K_0}{1-\alpha} \sim$ konst., bzw. $K_0' : K_0'' = (1-\alpha') : (1-\alpha'')$ setzen.

Undissoziierter Anteil des Elektrolyten.

Solventien	$(1-\alpha') = 0{\cdot}50$	$(1-\alpha'') = 0{\cdot}33$	$(1-\alpha''') = 0{\cdot}135$	Mittelwert
	$\frac{K_0'}{1-\alpha'} = K'$	$\frac{K_0''}{1-\alpha''} = K''$	$\frac{K_0'''}{1-\alpha'''} = K'''$	K
Wasser	$\frac{0{\cdot}70}{0{\cdot}50} = 1{\cdot}4$	$\frac{0{\cdot}35}{0{\cdot}33} = 1{\cdot}1$	$\frac{0{\cdot}175}{0{\cdot}135} = 1{\cdot}3$	**1·2**
Nitromethan . .	$\frac{0{\cdot}077}{0{\cdot}50} = 0{\cdot}15$	$\frac{0{\cdot}044}{0{\cdot}33} = 0{\cdot}14$	—	**0·15**
Acetonitril . . .	$\frac{0{\cdot}051}{0{\cdot}50} = 0{\cdot}10$	$\frac{0{\cdot}033}{0{\cdot}33} = 0{\cdot}10$	$\frac{0{\cdot}014}{0{\cdot}135} = 0{\cdot}10$	**0·10**
Methylalkohol .	$\frac{0{\cdot}048}{0{\cdot}50} = 0{\cdot}096$	$\frac{0{\cdot}028}{0{\cdot}33} = 0{\cdot}085$	$\frac{0{\cdot}0133}{0{\cdot}135} = 0{\cdot}098$	**0·093**
Propionitril . .	$\frac{0{\cdot}020}{0{\cdot}50} = 0{\cdot}040$	$\frac{0{\cdot}0121}{0{\cdot}33} = 0{\cdot}040$	$\frac{0{\cdot}0061}{0{\cdot}135} = 0{\cdot}045$	**0·042**
Äthylalkohol . .	—	$\frac{0{\cdot}0104}{0{\cdot}33} = 0{\cdot}0312$	$\frac{0{\cdot}0051}{0{\cdot}135} = 0{\cdot}0378$	**0·0345**
Ammoniak . .	—	$\frac{0{\cdot}0062}{0{\cdot}33} = 0{\cdot}019$	$\frac{0{\cdot}0031}{0{\cdot}135} = 0{\cdot}023$	**0·022**
Aceton	$\frac{0{\cdot}0083}{0{\cdot}50} = 0{\cdot}017$	$\frac{0{\cdot}005}{0{\cdot}33} = 0{\cdot}017$	$\frac{0{\cdot}0033}{0{\cdot}135} = 0{\cdot}024$	**0·019**
Anisaldehyd . .	—	—	$\frac{0{\cdot}0011}{0{\cdot}135} = 0{\cdot}0081$	0·0081
Schwefeldioxyd .	—	—	$\frac{0{\cdot}00066}{0{\cdot}135} = 0{\cdot}00489$	0·00489
Pyridin	—	—	$\frac{0{\cdot}00066}{0{\cdot}135} = 0{\cdot}0049$	0·0049

Die grossen Sprünge in den Einzelwerten von K_0', K_0'' und K_0''' sind jedenfalls ganz wesentlich vermindert worden, indem in den Horizontalreihen für jedes einzelne Solvens die Quotienten

$$\frac{K_0'}{1-\alpha'}, \quad \frac{K_0''}{1-\alpha''} \quad \text{und} \quad \frac{K_0'''}{1-\alpha'''}$$

um einen Mittelwert $K_1 = \frac{K_0}{1-\alpha}$ sich gruppieren. Jedenfalls steht die Tatsache fest, dass in einem gegebenen Solvens die Dissoziationskonstanten Ostwalds in grosser Annäherung den Beträgen des undissoziierten Anteils $(1-\alpha)$, d. h. des Neutralsalzes proportional verlaufen: je grösser der Anteil des Neutralsalzes ist, um so grösser fällt die Dissoziationskonstante K_0 aus. In erster Annäherung setzen wir daher für die verschiedenen Verdünnungen eines typischen Elektrolyten in jedem einzelnen Solvens $\frac{K_0}{1-\alpha} \sim$ konst.

Wenn hiernach K_0 in einem gegebenen lösenden Medium für einen typischen starken Elektrolyten als eine Funktion des undissoziierten Anteils erkannt worden ist, demnach die augenfälligste Ursache für die Abweichungen der starken Elektrolyte von dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz in dem Bruchteil des undissoziierten Elektrolyten oder in dem Neutralteil zu erblicken ist, so entsteht jetzt die weitere Frage: wie hängt der abgeleitete Mittelwert $K_1 = \frac{K_0}{1-\alpha}$ oder die auf den Neutralteil reduzierte Ostwaldsche Konstante K_0 von den verschiedenen Lösungsmitteln und deren Dissoziationskraft ab? Der Augenschein belehrt ja uns, dass die Zahlenwerte für K_1 innerhalb der Grenzen $K_1 = 1{\cdot}2$ bis $0{\cdot}0049$, also etwa im Verhältnis 250—300 : 1 schwanken.

Wir gehen wiederum von derselben Annahme aus, wie wir sie für die K_0-Werte bei den einzelnen Dissoziationsgraden ($\alpha = 0{\cdot}50$, $0{\cdot}667$, $0{\cdot}865$) bestätigt gefunden hatten, nämlich, dass für die verschiedenen Lösungsmittel die zugehörigen Dielektrizitätskonstanten ε_1, ε_2 usw. sich zueinander verhalten wie die Kubikwurzeln aus den entsprechenden Mittelwerten K_1 der betreffenden Solventien, also

$$\varepsilon_1 : \varepsilon_2 \cdots = (K_1')^{1/3} : (K_1'')^{1/3} \cdots,$$

oder

$$\frac{\varepsilon_1}{\sqrt[3]{K_1'}} = \frac{\varepsilon_2}{\sqrt[3]{K_1''}} \cdots = \text{konst.}$$

Einer Prüfung dieser einfachen Annahme dient die nachstehende Tabelle S. 283.

In der letzten Vertikalreihe haben wir die Quotienten $\frac{\varepsilon}{\sqrt[3]{K_1}}$ aufgeführt; die Zahlenwerte schwanken in auffälliger Annäherung um den konstanten Mittelwert

$$\frac{\varepsilon}{\sqrt[3]{K_1}} = 78 = \text{konst.},$$

Solventien	$\frac{K_0}{(1-\alpha)} \sim K_1$	Dielektrizitätskonstante ε	$\frac{\varepsilon}{\sqrt[3]{K_1}} =$ konst.
Formamid $HCONH_2$	1·88	94	76·2
Wasser H_2O	1·2	81·7	77
Nitromethan CH_3NO_2	0·15	41·8	78·7
Acetonitril $CH_3 \cdot CN$	0·10	36·4	78·5
Methylalkohol CH_3OH	0·093	35·4	78·1
Propionitril C_2H_5CN	0·042	27·5	79·1
Äthylalkohol C_2H_5OH	0·0345	25·4	78·0
Ammoniak NH_3	0·022	22	78·5
Aceton CH_3COCH_3	0·019	21	78·7
Anisaldehyd $C_6H_4 < {COH \atop OCH_3}$	0·0081	15·5	77·2
Schwefeldioxyd SO_2	0·00489	13	76·6
Pyridin C_5H_5N	0·00489	12·4	73
			im Mittel 78

oder

$$K_1^{1/3} = \text{konst.} \times \varepsilon = 78 \cdot \varepsilon,$$

d. h. die auf den undissoziierten Anteil $(1-\alpha)$ korrigierte lineare Dissoziationskonstante

$$\sqrt[3]{\frac{K_0}{(1-\alpha)}} = \sqrt[3]{K_1} = K_1^{1/3}$$

ist direkt proportional der Dielektrizitätskonstante ε des betreffenden Lösungsmittels.

Wenn wir uns erinnern, dass für jedes einzelne Solvens meistenteils mehrere Salze zur Ermittelung der Konstanten K_0 herangezogen worden sind, so werden wir die abgeleiteten Beziehungen

$$\varepsilon \sqrt[3]{v} = \text{konst.}, \quad \frac{\varepsilon}{\sqrt[3]{K_0}} = \text{konst.}, \quad \frac{K_0}{(1-\alpha)} = K_1$$

und endlich

$$\frac{\varepsilon}{\sqrt[3]{K_1}} = \text{konst.}$$

als Regeln anzusehen haben, die sowohl für eine Reihe von typischen binären Salzen (vgl. die Tabelle $x = 0{\cdot}85$ bis $0{\cdot}87$), als auch für alle charakteristischen Ionisierungsmittel Geltung haben. Während wir nun bei den Salzen gleichartige, gleichstarke Elektrolyte vor uns haben, umfasst die Schar der Solventien sowohl die am stärksten

ionisierenden Medien (z. B. Formamid und Wasser), als auch ihre Antipoden, d. h. die sehr schlechten Ionisierungsmittel (z. B. Schwefeldioxyd und Pyridin), — die zugehörigen Dielektrizitätskonstanten bewegen sich zwischen $\varepsilon = 96 - 94 - 81{\cdot}7$ bis $13{\cdot}0 - 12{\cdot}4$.

In der letzten Gleichung $\frac{\varepsilon}{\sqrt[3]{K_1}} = 78$ sind zusammengefasst worden:

1. Dissoziationsgrade zwischen $\alpha = 0{\cdot}50$ bis $0{\cdot}87$, bzw. $(1 - \alpha) = 0{\cdot}50$ bis $0{\cdot}135$,
2. Verdünnungen zwischen $v = 0{\cdot}7$ l bis 8000 l;
3. Dissoziationskonstanten $K_0 = 0{\cdot}72$ bis $0{\cdot}00066$,
4. Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon = 96$ bis $12{\cdot}4$, also die mannigfachsten Ionisierungsmittel, und
5. verschiedenartige binäre Salze als gleichstarke Elektrolyte, die aber von verschiedenem chemischen Bau sind.

Für alle diese Fälle gilt die Gleichung $\frac{\varepsilon}{\sqrt[3]{K_1}} = 78$, so dass wir hier eine sehr weitgehende Konstante vor uns haben. —

Für die Abweichungen von dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz hat Arrhenius[1]) die nicht völlige Proportionalität zwischen osmotischem Druck und Ionenkonzentration als Ursache angeführt; infolge der elektrostatischen Ladungen der Ionen erleidet das Lösungsmittel eine Volumkontraktion und es werden die Dielektrizitätskonstante, der osmotische Druck und die Ionenbeweglichkeit verändert.

O. Sackur[2]) sucht die Ursachen in der Volumkorrektion infolge von Hydratation der ungespaltenen Molekel und ihrer Ionen, da die Ionen der starken Elektrolyte in Wasser wahrscheinlich stark hydratisiert sind und ein grosses Molekularvolumen einnehmen. Doch führt eine dementsprechende Korrektion zu K-Werten, — die mit zunehmender Konzentration abnehmen, während tatsächlich die K-Werte des Ostwaldschen Gesetzes das Gegenteil zeigen, — es muss daher noch als wahrscheinlich eine Anziehung zwischen den elektrisch geladenen Ionen angenommen werden.

P. Th. Müller[3]) macht die Annahme, dass die Anomalie der starken Elektrolyte auf die Hydratation der Ionen zurückgeführt werden muss, und dass die letztere bei Verdünnungen $v > 100$ l ihre Grenze erreicht. Demnach kann zwischen $v = 100$ bis $v = 1000$ das Massen-

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 333; **31**, 198.
2) Loc. cit. **70**, 493 (1910).
3) C. v. **157**, 400; s. auch **156**, 1889 (1913).

wirkungsgesetz als geltend angenommen und dann λ_∞ ausgewertet werden.

Bekanntlich hat H. Jahn die Ansicht vertreten, dass das Massenwirkungsgesetz für alle Elektrolyte gilt, wenn man nur den richtigen Wert für den Dissoziationsgrad, statt des aus $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ abgeleiteten, kennt; er meint, dass die Ionenreibung mit zunehmender Verdünnung zunimmt, demnach der gemessene λ_v-Wert zu klein ausfällt, also auch der berechnete α-Wert allmählich zurückbleiben muss.

Im Gegensatz hierzu hatte P. Walden[1]) die Ansicht ausgesprochen, dass in konzentrierten Lösungen die α-Werte vorauseilen, indem die dissoziierende Kraft des Solvens durch die gelösten Salzmolekeln (bzw. den Neutralteil oder den undissoziierten Anteil) erhöht, also auch α gesteigert wird, dadurch würde aber die Ostwaldsche Verdünnungskonstante mit der Verdünnung eine Abnahme erfahren. In gleicher Weise hat B. v. Szyszkowski[2]) für wässerige Lösungen die Rolle des undissoziierten Anteils durch die Erweiterung der Ostwaldschen Gleichung mit Hilfe eines Summanden berücksichtigt:

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} \cdot c = K_0 + K(c_0^{1/3})^m,$$

worin $c_0^{1/3}$ die lineare Konzentration der undissoziierten Molekeln bedeutet.

G. N. Lewis[3]) erblickt die Abweichungen von dem Massenwirkungsgesetz als bedingt durch eine Zunahme der Ionengeschwindigkeit mit der totalen Ionenkonzentration.

Viele Anhänger findet auch die Ansicht, dass die üblichen Grenzwerte λ_∞ der Leitfähigkeiten zu gross sind, so z. B. die von F. Kohlrausch durch Extrapolation für wässerige Lösungen ermittelten. So wird für das typische Salz *KCl* der Kohlrauschsche Wert $\lambda_\infty^{18} = 130{\cdot}1$ reduziert auf 128·5 (Wegscheider), 128·3 (Kraus und Bray), 128·0 (Müller und Romann).

Halten wir uns all dieses vor, so dürfte der obige Nachweis nicht ohne Bedeutung sein, dass in den nichtwässerigen Solventien die mit steigender Verdünnung auftretenden sehr erheblichen Veränderungen (Verringerungen) der Ostwaldschen Dissoziationskonstanten K_0 in

---

[1]) Bull. Acad. d. Sc., St.-Petersburg 1081 (1912).
[2]) Med. d. K. Vet. Akad. Nobelinst. 3, 2 (1914).
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. 34, 1644 (1912).

grosser Annäherung direkt mit dem **Bruchteil des undissoziierten Salzes** verknüpft sind.

In welcher Weise nun der undissoziierte Anteil des Salzes die Abweichungen bedingt, kann verschieden gedeutet werden. Aller Wahrscheinlichkeit nach sind alle obengenannten Faktoren daran beteiligt, nur wird der Grad ihrer Mitwirkung ein wesentlich verschiedener sein. Das Hauptgebiet der Störungen wird wohl in den konzentrierten Lösungen zu suchen sein, und den Hauptanteil möchten wir in der durch die gelösten Salzmolekeln und Ionen bewirkten Steigerung der Dielektrizitätskonstante, bzw. Dissoziationskraft, sowie Änderung der Ionengeschwindigkeit erblicken.

Vorausberechnung von K_0 in jedem beliebigen Solvens für jede Verdünnung.

Wir haben gesehen, dass die Ostwaldsche Dissoziationskonstante

$$K_0 = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\cdot v}$$

bei veränderlicher Verdünnung einer Veränderung unterliegt und nur dann annähernd konstante Werte liefert, wenn wir eine Korrektion auf den undissoziierten Anteil $(1-\alpha)$ anbringen, also

$$\frac{K_0}{(1-\alpha)} \sim \text{konst.} \sim K_1.$$

Andererseits haben wir den Nachweis geführt, dass für ein gegebenes Salz in jedem Solvens angenähert die Beziehung gilt:

$$(1-\alpha)\cdot \sqrt[3]{v} = \text{konst. (vgl. S. 374ff).}$$

Kombinieren wir beide Gleichungen, so erhalten wir:

$$K_0 \cdot \sqrt[3]{v} = \text{konst.,} \quad \text{bzw.} \quad \frac{K_0}{c^{1/3}} = \text{konst.,}$$

oder

$$K_0 = \text{konst.} \times c^{1/3}.$$

Die Ostwaldsche Konstante verändert sich direkt proportional der linearen Konzentration (oder der Entfernung der Molekeln).

Übertragen wir diese Beziehung auf alle Lösungsmittel, indem wir die Ostwaldsche Konstante mit der Dielektrizitätskonstante ε der Ionisierungsmedien verknüpfen, so gelangen wir zur folgenden Gleichung: wenn

$\frac{\varepsilon}{\sqrt[3]{K_1}} \sim 78$, ferner $(1-\alpha)\cdot\varepsilon\cdot\sqrt[3]{v} \sim 41$, und $K_1 = \frac{K_0}{(1-\alpha)}$,

so resultiert

$$K_0 \sim \frac{\varepsilon^3}{78^3}\cdot\frac{41}{\varepsilon\cdot\sqrt[3]{v}} = \frac{41}{78^3}\cdot\frac{\varepsilon^2}{v^{1/3}} = 0{\cdot}000086\,\frac{\varepsilon^2}{v^{1/3}} = 0{\cdot}000086 \times \varepsilon^2 \times c^{1/3}.$$

Für verschiedene Ionisierungsmittel und typische (starke) binäre Salze ist die Ostwaldsche Dissoziationskonstante direkt proportional dem Quadrat der Dielektrizitätskonstante der lösenden Medien und der linearen Konzentration des gelösten Salzes.

Fragen wir z. B., welchen Wert die Konstante in Wasser bei $v = 32$ l hat, so lautet die Antwort:

$$K_0 = \frac{0{\cdot}000086 \times 81{\cdot}7^2}{\sqrt[3]{32}} = \mathbf{0{\cdot}18} \text{ (vorhin direkt gefunden 0·17).}$$

Analog in Methylalkohol ($\varepsilon = 35{\cdot}4$), z. B. bei $v = 10$ l, so ergibt sich

$$K_0 = \frac{0{\cdot}000086 \times 35{\cdot}4^2}{\sqrt[3]{10}} = \mathbf{0{\cdot}050} \text{ (gef. 0·048–0·056),}$$

oder bei $v = 400$ l, ebenso

$$K_0 = \frac{0{\cdot}000086 \times 35{\cdot}4^2}{\sqrt[3]{400}} = 0{\cdot}0146 \text{ (gef. } \geqslant 0{\cdot}0133).$$

Oder in Aceton ($\varepsilon = 20{\cdot}7$) bei $v = 240$:

$$K_0 = \frac{0{\cdot}000086 \times 20{\cdot}7^2}{\sqrt[3]{240}} = \mathbf{0{\cdot}0059} \text{ (gef. 0·0056).}$$

Zusammenhang zwischen den berechneten und experimentell gefundenen Ostwaldschen Konstanten K_0.

Nunmehr soll noch eine andere Frage kurz beleuchtet werden, nämlich: welche Wechselbeziehungen bestehen zwischen den (von den einzelnen Forschern) experimentell ermittelten Ostwaldschen Dissoziationskonstanten K_0 in nichtwässerigen Lösungen und den von uns für die extremsten Verdünnungen aus der Gleichung $K_w = \frac{K_0^{1/3}}{\varepsilon} = 0{\cdot}0054$ abzuleitenden Konstanten K_0?

Für die typischen (gleich starken) binären Salze ergibt sich hiernach die Dissoziationskonstante K_0 in den verschiedenen Medien als

direkt abhängig von der Dielektrizitätskonstante ε der letzteren, d. h.

$$K_0 = (0{\cdot}0054 \times \varepsilon)^3.$$

Hat dieser durch seine äussere Einfachheit (und den auffallenden Zusammenhang mit ε) bestehende Ausdruck eine reale Bedeutung, bzw. werden die nach dieser Gleichung berechneten Dissoziationskonstanten K_0 durch die experimentell erzielten Zahlenwerte für K_0 gestützt?

Bevor wir an die Beantwortung dieser Frage an der Hand des in der Literatur verstreuten Tatsachenmaterials schreiten, sei folgendes vorausgeschickt. Nur in seltenen Fällen ist es möglich, für die typischen binären Salze in nichtwässerigen Lösungen eine für ein grosses Verdünnungsintervall gültige Dissoziationskonstante abzuleiten. Wir müssen uns daher meistenteils mit Zahlenwerten begnügen, welche mehr oder weniger erheblichen Schwankungen — innerhalb des dem Experiment unterworfenen Verdünnungsgebietes — unterworfen sind. Nachstehend wollen wir solche K_0-Werte mit den zugehörigen Verdünnungen tabellieren, um sowohl die Schwankungen der ersteren zu zeigen, als auch die zugehörigen Verdünnungsintervalle v vor Augen zu haben.

Die Bedeutung der einzelnen Bezeichnungen in der nachfolgenden Tabelle S. 289, ist aus dem Vorausgeschickten klar.

Wenn wir die in den beiden Vertikalreihen mit K_0^b (bezeichnet) und K_0 (experimentell gefunden) miteinander vergleichen, werden wir unschwer einen engen Zusammenhang zwischen den beiden Zahlenreihen erkennen. Nicht nur dem Sinne und der Grössenordnung nach besteht dieser Zusammenhang, sondern auch die absoluten Werte für beide Konstanten zeigen meist eine befriedigende Übereinstimmung untereinander für ein und dasselbe Lösungsmittel, wenn man die Unsicherheit in den experimentellen Daten berücksichtigt und die Mittelwerte derselben zum Vergleich heranzieht.

Beachtet man die Schwierigkeit der direkten Ermittelung der Dissoziationskonstanten, so wird man nicht umhin können, in dem von uns gegebenen rechnerischen Verfahren ein schätzenswertes Hilfsmittel, sei es auch nur zur annähernden Auswertung der Konstanten K_0, zu finden, und zwar in allen möglichen Lösungsmitteln, insofern die typischen starken binären Salze in Betracht kommen.

Um einen alle Typen der Ionisierungsmittel umfassenden Überblick zu geben, welcher die gegenwärtig stärksten und schwächsten Dissoziatoren gleichzeitig einschließt, haben wir auch die Kohlenwasserstoffe (mit $\varepsilon > 2$) neben dem Cyanwasserstoff ($\varepsilon = 96$) und Formamid, also

Lösungsmittel	Dielektrizitäts-konstante ε	Berechnete Konstante $K_0' = (0{\cdot}0054 \times \varepsilon)^3$	Gelöstes Salz	Experimentell gefundene Werte für K_0	Autoren
Wasser	81·7	0·086	KCl	0·080	Kraus u. Bray
Ameisensäure	62 (57)	0·0375	KCl $NaCl$	0·032 0·045	Zanninovich-Tessarin
Acetonitril	36	0·0074	NaJ	$<$ 0·0079—0·0036 (v = 1000→10 000)	Dutoit
Methylalkohol	35·4	0·0070	NaJ	0·0086—0·0030 (v = 1290—12 900)	Völlmer
Äthylalkohol	25·4	0·0026	$N(C_2H_5)_4J$	0·0032—0·0020 (v = 909—2048)	Philip-Courtman u. P. Walden
Benzonitril	26	0·0028	NaJ	0·0039—0·0014 (v = 2000—20 000)	Dutoit
n-Propylalkohol	22	0·0017	NaJ $S(C_2H_5)_3J$	$<$ 0·0038 0·0024	Ottiker Carrara
Flüss. Ammoniak	22	0·0017	KBr	0·0021—0·0023	Franklin
Aceton	21·8	0·0017	NaJ LiJ	$<$ 0·0033 $<$ 0·0030 $<$ 0·0021 (v = 1000 … $>$ 2000)	Levrier Serkow
Isobutylalkohol	18·9	0·0011	NaJ	0·0012	Dutoit
Methyläthylketon	17·8	0·000 89	$N(C_2H_5)_4J$	$<$ 0·0010→8·00051 (v = 2526→10 100)	Philip-Courtman
Flüss. Schwefeldioxyd	13	0·000 35	KJ $RbBr$ NH_4J	0·00037 0·00034 0·00047	Franklin Gyr
Äthylenchlorid	10·5 9·25	0·000 18 0·000 12	$N(C_3H_7)_4J$	0·00014—0·00010	Walden
Methylenchlorid	8·3	0·000 090	—	—	—
Chloroform	4·95	0·000 019	—	—	—
Benzol od. Tetrachlorkohlenstoff	2·2	0·000 0017	—	—	—
Cyanwasserstoff	96	0·139	—	—	—
Formamid	94	0·131	NaJ $N(C_2H_5)_4J$	$<$ 0·2 (v = 50) 0·12 (v = 100	Walden "

die beiden Extreme, mit berücksichtigt. Die Dissoziationskonstanten $K_0 = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ schwanken dann im Verhältnis von **1:100000** für ein und dieselbe gleichstarke Gruppe von Salzen.

Neben der Vorausberechnung der Dissoziationskonstante K_0, wenn nur die Dielektrizitätskonstante ε des Lösungsmittels genügend genau bekannt ist, kann natürlich auch rückwärts die Grenzleitfähigkeit λ_∞ des gelösten Salzes aus der Konstante

$$K_0 = \left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^2 : \left(\frac{\lambda_\infty - \lambda_v}{\lambda_\infty}\right) v$$

gefunden werden, wenn nur für die Verdünnung v die molekulare Leitfähigkeit λ_v experimentell zugänglich ist.

Dass die von uns für wässerige Lösungen berechnete Konstante $K_0 = 0{\cdot}086$ sich der von Kraus und Bray (1913) nach ihrer scharfsinnigen Methode abgeleiteten Grösse $K_0 = 0{\cdot}080$ vollkommen anschliesst, sei besonders hervorgehoben. Sie steht auch in Übereinstimmung mit den nach verschiedenen Verfahren ermittelten anderen Zahlenwerten, wie aus der nachstehenden Zusammenstellung zu entnehmen ist:

Für Pikrinsäure aus Verteilungsversuchen . . $K = 0{\cdot}164$ [1])
„ Tribenzylmethylammoniumsalze (Leitfähigkeit) $K = 0{\cdot}175$ bis $0{\cdot}14$ [2])
„ binäre Salze (kryoskopisch) . . . . . . $K = 0{\cdot}1$ bis $0{\cdot}2$ [3])
„ Bromkalium . . . . $K = 0{\cdot}20$ [4])
„ Bromkalium (Leitfähigkeit) . . . . $K = 0{\cdot}18$ bis $0{\cdot}26$ [5])
„ Caesiumnitrat (kryoskopisch) . . . . $K = 0{\cdot}13$ bis $0{\cdot}29$ [6])
„ KNO_3 (18°), (Leitfähigkeit) . . . . $K = 0{\cdot}01$ [7])
„ KCl (18°), (Leitfähigkeit) . . . . $K = 0{\cdot}080$ [8])
„ KCl Potentialmessungen. . . . . $K = 0{\cdot}12$ [9])
„ $NaCl$ u. $NaNO_3$, Leitfähigkeit extremster v . $K = 0{\cdot}012$ [10])

---

1) Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 826 (1903).
2) Drucker, Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 563 (1912).
3) Roth, Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 599 (1912).
4) Goebel, Loc. cit. **81**, 298 (1912).
5) Drucker, Zeitschr. f. Elektrochem. **11** (1913).
6) Washburn u. Mc Jones, Journ. Amer. Chem. Sc. **33**, 1708 (1911).
7) Mac Dougall, Amer. Chem. Journ. **34**, 855 (1912).
8) Kraus u. Bray, Loc. cit. **35**, 1412 (1913).
9) Jahn, Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 545; **35**, 1 (1900).
10) Arrhenius, Faraday Lecture (1914).

Für $NaCl$ (18_{π}·25), zwischen $K = 0.19$ bis 0·13[1])
„ $KCl_{\pi} \cdot KBr$, ... $K = 0.21$ „ 0·15
„ $AgNO_{3\pi} \cdot NaNO_3$, . . $K = 0.17$ „ 0·12
„ KNO_3 . . . . $K = 0.20$ „ 0·14
} für das Verdünnungsintervall $v = 100$ bis 1000 l
„ Piperidincyanacetat, Leitfähigkeit (25) . . . $K = 0.097$[2]).

Zum Schluss wollen wir noch die Materialien anführen, welche die theoretische Deutung der von mir 1905 empirisch gefundenen Beziehung zwischen dem Dissoziationsgrad des Salzes und der Dielektrizitätskonstante seines Lösungsmittels geben, teils sind sie fast zur selben Zeit, wie meine Untersuchung, teils nachher erschienen.

Theoretische Grundlagen für den Zusammenhang zwischen Dissoziationsgrad, bzw. Dissoziationskonstante des Elektrolyten und Dielektrizitätskonstante des Solvens.

Es sei erwähnt, dass gleichzeitig und voneinander unabhängig (1905) neben dem empirischen Befunde von P. Walden[3]) theoretische Ansätze zur Ableitung des Zusammenhanges zwischen elektrolytischer Dissoziation des gelösten Elektrolyten und Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels von R. Malmström[4]), sowie von E. Baur[5]) erschienen.

R. Malmström sprach die Ansicht aus, dass „die Ionen.... im Verhältnis der dritten Potenz der Dielektrizitätskonstanten sich verteilen würden, was nicht so ganz unwahrscheinlich ist".

E. Baur geht von der Annahme aus, dass die Ionen bei der Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln nur den elektromotorischen Kräften folgten; gleiches Potential besteht dann, wenn die lineare Entfernung zweier benachbarten Ionen in den beiden Medien sich umgekehrt verhalten wie die Dielektrizitätskonstanten D_1 und D_2, also

$$\frac{c_1^{1/3}}{c_2^{1/3}} = \frac{D_1}{D_2},$$

oder

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{\sqrt[3]{c_1}}{\sqrt[3]{c_2}},$$

---

1) Müller, C. r. **157**, 400 (1913).

2) Loc. cit. **156**, 1889 (1913).

3) Die Arbeit von P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 129 (1905) ist datiert vom Juli 1905.

4) Malmström, Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, Nr. 46, datiert vom Sept. 1905.

5) E. Baur, Loc. cit. Nr. 50, datiert vom Nov. 1905, sowie **12**, 725 (1906); s. a. Krüger, **17**, 464 (1911).

die Dielektrizitätskonstanten verhalten sich wie die dritten Wurzeln aus den Ionenkonzentrationen.

Des weiteren hat J. J. von Laar[1]) aus den Versuchen von Löwenherz (1896) abgeleitet, dass — in Übereinstimmung mit dem Befunde von Walden — für den Dissoziationsgrad des Wassers in Wasser-Alkoholgemischen ebenfalls die Beziehung gilt, dass in den verschiedenen Mischungen der Quotient von der Dielektrizitätskonstante D der betreffenden Mischung und der dritten Wurzel aus der Dissoziationskonstante K annähernd konstant ist, also

$$\frac{D}{\sqrt[3]{K}} \sim \text{konst.}$$

Auf einem anderen originellen Wege, unter Zugrundelegung der Strahlungsenergie, ist F. Krüger[2]) zur theoretischen Ableitung der Waldenschen Regel

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{D_1^3}{D_2^3}$$

bei $\alpha_1 = \alpha_2$ gelangt. Mit Hilfe eines Kreisprozesses und unter Benutzung der Maxwellschen Beziehung zwischen Brechungsindex und Dielektrizitätskonstante D wird für die Strahlungsarbeit A der Ausdruck abgeleitet:

$$A = RTln\frac{D_1^3}{D_2^3}.$$

Da das Dissoziationsgleichgewicht definiert ist durch die Gleichheit der osmotischen und der Strahlungsarbeit, so erhalten wir

$$RTln\frac{K_1}{K_2} = RT \cdot ln\frac{D_1^3}{D_2^3},$$

oder

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{D_1^3}{D_2^3}.$$

Für die elektrolytische Dissoziation in ihrer Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante D des Lösungsmittels ergibt sich also, bei Annahme der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes, die Beziehung, dass sich die Dissoziationskonstanten K wie die dritten Potenzen der Dielektrizitätskonstanten verhalten müssen. Für K haben wir nach dem Massenwirkungsgesetz

$$K_1 = \frac{\alpha_1^2}{(1-\alpha_1)v_1}, \quad \text{und} \quad K_2 = \frac{\alpha_2^2}{(1-\alpha_2)v_2},$$

---

[1]) J. J. von Laar, Lehrbuch d. theoret. Elektrochemie, Leipzig, S. 176 (1907).

[2]) F. Krüger, Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 453 (1911).

also

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\alpha_1^2}{(1-\alpha_1)v_1} \times \frac{(1-\alpha_2)v_2}{\alpha_2^2} = \frac{D_1^3}{D_2^3}.$$

Ist nun $\alpha_1 = \alpha_2$, also ist für einen gegebenen Elektrolyten in zwei verschiedenen Medien der Dissoziationsgrad identisch, dann erhalten wir

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{D_1^3}{D_2^3},$$

d. h. den Satz von P. Walden (1905), wonach bei demselben Dissoziationsgrad die zugehörigen Verdünnungen sich umgekehrt wie die dritten Potenzen der Dielektrizitätskonstanten der betreffenden Solventien verhalten. — Die Abweichungen von einer strengen Gültigkeit der abgeleiteten Beziehung können durch verschiedene Gründe hervorgerufen werden: 1. Die Maxwellsche Beziehung braucht nicht immer zuzutreffen, 2. die Ostwaldsche Dissoziationskonstante versagt für Salze bereits in mässigen Konzentrationen und 3. die Werte der Dielektrizitätskonstante sind nicht von einer gewissen Willkür frei, da sie von der gewählten Wellenlänge abhängen.

Die Schlussergebnisse sind kurz zusammengefasst die folgenden:

1. Indem wir die 1905 an einem typischen Salze in verschiedenen Ionisierungsmitteln experimentell gefundene Gesetzmässigkeit $\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} =$ konst. auf eine möglichst grosse Schar von starken binären Elektrolyten (Salzen) übertragen haben, liess sich ganz allgemein nachweisen, dass alle diese praktisch gleich starken Salze in den mannigfaltigen Solventien bei der gleichen Dissoziationsstufe $\alpha_1 = \alpha_2 \cdots =$ konst. und den zugehörigen Verdünnungen v die Gleichung erfüllen

$$\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} = \text{konst.},$$

die Dissoziationsgrade betrugen $\alpha' = 0{\cdot}50$, $\alpha'' = 0{\cdot}666$, und im dritten Fall $\alpha''' = 0{\cdot}86$, die Verdünnungen v variierten, beispielshalber, bei konstantem Dissoziationsgrade $\alpha''' = 0{\cdot}86$, zwischen $v = 16$ bis $v = 8000$ l.

2. Gleichzeitig wurden bei denselben Dissoziationsgraden in allen Solventien die zugehörigen Ostwaldschen Dissoziationskonstanten

$$K_0 = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$$

berechnet; durch Kombination dieser Gleichung mit der vorigen ergab sich dann für ein gegebenes α in allen Solventien die Gleichung

$$\frac{\varepsilon}{\sqrt[3]{K_0}} = \text{konst.},$$

oder die Ostwaldsche Konstante

$$K_0 = \text{konst.}\ \varepsilon^3.$$

3. Für die unendliche Verdünnung $v = \infty$, bzw. $\alpha = 1{\cdot}0$ konst. wurde dann

$$K_0 = (0{\cdot}0054 \cdot \varepsilon)^3$$

gefunden.

Mit Hilfe dieser Gleichung lässt sich für die typischen starken (binären) Salze in jedem Ionisierungsmittel die der vollständigen Dissoziation $\alpha = 1{\cdot}0$ entsprechende Dissoziationskonstante angenähert vorausberechnen.

4. Stellt man der berechneten Dissoziationskonstante die experimentell (in einzelnen Fällen genau, in den meisten jedoch nur annähernd) gefundene gegenüber, so stimmen beide Werte der Grössenordnung nach, sowie oft auch in den absoluten Werten genügend überein. Für ein und dasselbe Salz variiert der Wert der Dissoziationskonstanten zwischen den Extremen $K_0 = 0{\cdot}14$ (Formamid und Cyanwasserstoff) und $K_0 = 0{\cdot}0000017$ (Benzol und Tetrachlorkohlenstoff), oder annähernd im Verhältnis von 100·000:1.

5. Wenn man den Ursachen für die mit zunehmender Dissoziation erfolgende Abnahme der Ostwaldschen Dissoziationskonstante nachgeht, findet man, dass in einem gegebenen Solvens diese Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz in grosser Annäherung direkt proportional dem undissoziierten Anteil $(1 - \alpha)$ des Salzes verlaufen, also für verschiedene α-Werte

$$K_0' : K_0'' = (1 - \alpha') : (1 - \alpha''),$$

oder

$$\frac{K_0}{(1 - \alpha)} = \text{konst.} = K_1;$$

auf verschiedene Lösungsmittel übertragen, resultiert

$$\frac{\varepsilon}{\sqrt[3]{K_1}} \sim \text{konst.} \sim 78.$$

Riga, Polytechnikum, Juli 1919,
z. Z. Rostock, Chem. Institut der Universität.

Über den Molekularzustand binärer Salze in schwach ionisierenden Lösungsmitteln.

Beiträge zur Solvolyse und Polymerie.

Von

P. Walden.

(Eingegangen am 27. 9. 19.)

Zwei einander entgegengesetzte Tendenzen regulieren das Verhalten der chemischen Elemente zueinander; erstens die Tendenz zur Assoziation (Vereinigung, Verbindung, Polymerisation) und zweitens die (entgegengesetzte) Tendenz zur Dissoziation. Die Tendenz zur Assoziation bekundet sich in der chemischen „Verwandtschaft", indem

1. gleichartige Elementaratome zur zusammengesetzten Elementarmolekel zusammengeführt werden (z. B. $O + O = O_2$, $4P = P_4$, $8S = S_8$ oder $xC = Cx$,

2. sowie gleichartige Molekeln sich polymerisieren, z. B. im flüssigen Zustande: Wasser $4H_2O = (H_2O)_4$, Schwefelsäure $(H_2SO_4)x$, Salpetersäure $(HNO_3)y$; im festen Zustande: die Metalloxyde $(Na_2O)x$, $(CaO)x$, $(Al_2O_3)x$, $(SiO_2)x$ usw., die Salze, z. B. $(NaCl)x$, $(KJ)x$ usw.,

3. ungleichartige Atome untereinander zu zusammengesetzten Verbindungen zusammentreten: $S + O_2 = SO_2$, $2Al + 3O = Al_2O_3$ usw.,

4. ungleichartige Molekeln sich vereinigen, z. B. $NH_3 + HCl = NH_4Cl$, $KOH + HNO_3 = KNO_3 + H_2O$, $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$, $S(CH_3)_2 + CH_3J = S(CH_3)_3J$, $KCl + MgCl_2 = KMgCl_3$, $CuSO_4 + 5H_2O = CuSO_4 . 5H_2O$ usw.,

5. ungleichartige Molekeln und Atome sich zusammenlagern, z. B.: $CO + O = CO_2$, $Na_2SO_3 + O = Na_2SO_4$, $K_2SO_3 + S = K_2S_2O_3$ usw.

Als Umkehrung der betreffenden Assoziation tritt die Dissoziation auf, wenn Elementarmolekeln durch erhöhte Temperatur, Katalysatoren, bestimmte Lösungsmittel usw. in Einzelatome zerfallen, z. B. $J_2 \rightarrow 2J$, $2O_3 = 3O_2 = 6O$, $S_8 = 4S_2 = 8S$, oder wenn zusammengesetzte Molekeln in Elemente sich zurückbilden (z. B. $2H_2O = 2H_2 + O_2$, sei es durch Wärme oder Elektrizität oder Licht), oder in einfachere heterogene Molekeln sich teilen (z. B. Glukose $C_6H_{12}O_6$ = Alkohol $2C_2H_5OH + 2CO_2$ durch Fermentwirkung, $H_2SO_4 = H_2O + SO_3$ durch Wärmewirkung), oder in mehrere gleichartige Molekeln sich aufspalten bzw. depolymerisieren (z. B. Paraldehyd $(CH_3COH)_3 = 3CH_3COH$ [Acetaldehyd] bzw. $Al_2Cl_6 = 2AlCl_3$ (durch Wärme- oder Solventienwirkung), oder

Hydrate (Solvate) sich aufspalten: $Na_2CO_3 . 10H_2O = Na_2CO_3 + 10H_2O$, $AgCl . 3NH_3 = AgCl + 3NH_3$, bzw.

Additionsprodukte, salzartige oder neutrale, sich rückwärts in die Komponenten verwandeln, z. B. $C_{10}H_{16} . HJ = C_{10}H_{16} + HJ$, $PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$, $NH_4Cl = NH_3 + HCl$, Dimethylpyronhydrobromid = Dimethylpyron + HBr usw., oder das Doppelsalz $KCl . MgCl_2 = KCl + MgCl_2$, oder

Salze unter Einwirkung des Solvens (z. B. Wasser) hydrolytisch zerfallen: $KCN + H_2O = KOH + HCN$, bzw. Salze sich elektrolytisch in Ionen spalten: $KJ = K^{\cdot} + J'$.

Um insbesondere den Einfluss nichtwässeriger Lösungsmittel auf die Vorgänge der Assoziation und Dissoziation zu verfolgen, haben wir aus der kaum übersehbaren Schar der interessanten Einzelfälle die Salze herausgewählt, und hier wiederum die Frage der „hydrolytischen“ Dissoziation einerseits und der Assoziation oder Polymerie der Salzmolekeln andererseits einer gesonderten experimentellen Behandlung unterworfen.

Die nachstehende Untersuchung behandelt daher gleichzeitig die beiden Vorgänge, indem sie in denselben Lösungsmitteln sowohl die hydrolytische (solvolytische) Dissoziation, als auch die Polymerie verschiedener binären Salze quantitativ auszuwerten sucht.

„Hydrolytische“ Dissoziation in nichtwässerigen Medien.

Solvolyse.

Das Wasser gilt seit langer Zeit als ein besonderes Lösungsmittel. Seine lösende Kraft Mineralsalzen gegenüber ist grösser als diejenige

anderer nichtwässeriger Solventien; es vermag diese Salze elektrolytisch in Ionen zu dissoziieren, — es ist jedoch imstande, mit denselben Salzen beim Kristallisieren auch sich zu assoziieren, Hydrate zu bilden oder sich chemisch zu vereinigen. Diese Fähigkeit des Wassers, sich chemisch zu betätigen, äussert sich noch in anderer Weise: es vermag z. B. Doppelsalze in die Komponenten zu spalten, es wandelt jedoch auch einfache Salze um, indem es sie in saure Salze und freie Base, oder in basische Salze und freie Säure, oder in freie Base und freie Säure spaltet. Wir sprechen dann von der hydrolytischen Spaltung, von der Hydrolyse. — Die elektrolytische Dissoziationstheorie nimmt eine Ionenspaltung des Wassers $H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'$ an, und Arrhenius hat auch die Gesetze der Hydrolyse in fundamentaler Weise entwickelt[1]).

Die für Wasser geltenden Gesetze der Hydrolyse wurden alsdann von Ley[1]) (1899) auch auf andere Lösungsmittel übertragen, wenn sie einer elektrolytischen Dissoziation fähig sind und nachweislich die Ionen $H^{\cdot}$ bzw. HO' bilden, so insbesondere für die Alkohole, z. B.

$$C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_5O' + H^{\cdot} \text{ (bzw. } C_2H_5^{\cdot} + OH'\text{)}.$$

Anfänglich galten die nichtwässerigen Solventien als nichtionisierende[2]), sogenannte „indifferente“; hierzu rechnete man sogar die Alkohole, dann aber insbesondere die Äther, Ester, Kohlenwasserstoffe. Doch bald wird es anders. Nachdem 1890 E. Beckmann ebullioskopisch gefunden hatte, dass einzelne Salze in Äthylalkohol kleinere Molekulargewichte ergeben, als die einfache chemische Formel fordert, folgt ein Strom von teils elektrolytischen, teils osmotischen Untersuchungen von Skimmer (1892), Völlmer (1892), Paschkow (1892), Holland (1893), Kerler (1894), Carrara (1894) u. a. in Methylalkohol sowie in Äthylalkohol; aus diesen Messungen ergibt sich die erhebliche dissoziierende Kraft beider Alkohole bzw. der oft erhebliche Dissoziationsgrad gelöster binärer Salze in den Alkoholen. Die Alkohole rücken als aktive Lösungsmittel in die unmittelbare Nähe des Wassers.

---

[1]) Sv. Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 1 (1890). Zur Hydrolyse vgl. auch die wichtigen Arbeiten von H. Ley, Zeitschr. f. physik. Chemie 30, 193 (1899); J. Walker, Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 319 (1889); Shields, Zeitschr. f. physik. Chemie 12, 167 (1893); G. Bredig, Zeitschr. f. physik. Chemie 13, 242 (1894). Für die neueste Zeit insbesondere H. Lundén, Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen, Stuttgart 1908.

[2]) Vgl. mein Werk: Die Lösungstheorien, Stuttgart 1910, S. 159—178.

Und schon 1892 spricht R. Behrend[1]) — wohl als erster — in Analogie mit der hydrolytischen Wirkung des Wassers von einer „alkoholytischen" Dissoziation der Verbindungen in Äthylalkohol. Dieser Forscher liefert zugleich das Tatsachenmaterial für solche „alkoholytisch dissoziierten Verbindungen", indem er die Löslichkeit von Doppelverbindungen in Gegenwart eines Überschusses des einen Bestandteils untersuchte (Nitrobenzylisobenzaldoxim und Benzylisonitrobenzaldoxim; Phenanthrenpikrat; Anthrazenpikrat).

Einen weiteren Beitrag zu dieser „Alkoholyse" lieferte seit 1896 W. Wislicenus[2]); er zeigte die spaltende Wirkung des Äthylalkohols beim Kochen des Kupferformylphenylessigesters sowie 1899 diejenige des Methylalkohols auf Kupferacetessigester und auf Kupferbenzoylessigester, wobei basische Methylate der Kupferester sich bilden.

Alsdann konnten W. Wislicenus und W. Stoeber[3]) (1902) für die „Alkoholyse" eine Reihe von experimentellen Beispielen beibringen; speziell handelt es sich um die Wirkung des Methylalkohols auf Metallsalze der β-Ketonsäureester (Acetessigsäureester) sowie des Chloracetessigesters und sogar des Kupferacetats, welche beim Kochen mit Methylalkohol in basische Methylate übergehen. Die Autoren betrachten diese Reaktionen als eine Wirkung der Ionen des Methylalkohols. Die Alkoholyse (oder sagen wir kürzer: Alkolyse) ist nachher noch mehrfach zur Erklärung von Anomalien herangezogen worden. So versuchte Dempwolff[4]) die abnorm hohen Leitfähigkeitswerte von Kadmium- und Silbersalzen in Methylalkohol durch eine Alkoholyse zu deuten, und noch unlängst studierten Acree und Reid[5]) die „Alkoholyse oder Esterifikation der Säureamide" nach der Gleichung $RCONH_2 + HOC_2H_5 = RCOOC_2H_5 + NH_3$.

Die Möglichkeit einer Alkoholyse ist auch in Betracht zu ziehen bei der Umwandlung der roten äthyl-alkoholischen Lösung des Chromchlorids $CrCl_3$ in die grüne Lösung, wobei eine zeitliche erhebliche Zunahme der Leitfähigkeit stattfindet[6]). Ähnliches liegt vielleicht auch vor bei dem Übergang des grünen Chromchlorids in das blaugraue[7]),

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 265 (1892); s. auch **9**, 405 (1892); **15**, 183 (1894).
[2]) Ann. d. Chemie **291**, 212 (1896); Berl. Ber. **31**, 3151 (1899).
[3]) Berl. Ber. **35**, 539 (1902); Ann. d. Chemie **291**, 212 (1896).
[4]) Chem. Zentralbl. 1904 II, 1376; Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 125 (1905).
[5]) Amer. Chem. Journ. **41**, 483 (1909).
[6]) J. Koppel, Zeitschr. f. anorg. Chemie **28**, 467 (1901).
[7]) A. Werner und Gubser, Berl. Ber. **34**, 1579 (1901).

für welchen Vorgang Werner allerdings eine Aufnahme von Alkohol in das Molekül annimmt[1]).

Ebenso weisen — nach unserer Auffassung — die hohen Dissoziationswerte für das *Na*-Salz des kamphokarbonsauren Methyls (nach Brühl und Schröder, ebullioskopisch $\alpha = 0{\cdot}93$—$0{\cdot}98$) auf eine Alkoholyse in Methylalkohol beim Siedepunkt hin. Eine „Zeitalkolyse" bzw. „Zeitmethanolyse" ist auch die Ursache für die bereits 1902 von Jones und Lindsay beobachtete enorme Änderung der Leitfähigkeit (beim Stehen) des in Methylalkohol gelösten Ferrichlorids[2]).

Dass auch aromatische Alkohole (Phenole) diese Spaltung hervorrufen, machte unlängst Hartung[3]) wahrscheinlich, indem er an Salzen schwacher Säuren in Phenollösungen abnorm hohe kryoskopische Molekulardepressionen nachweisen konnte. Hier kommt also wohl eine Phenolyse analog der Alkolyse in Frage.

Weitere Beispiele von Alkoholyse verdanken wir den Untersuchungen von A. Haller[4]); es handelt sich um die Verseifung der Fette (Glyzeride) und Veresterung der in denselben enthaltenen Säuren (Rizinöl-, Myristin-, Palmitin-, Stearinsäure u. a.) durch die Alkohole der Fettreihe in Gegenwart von etwa 1% HCl nach der Gleichung:

$$C_3H_5(O.OCR)_3 + 3R'OH = C_3H_5(OH)_3 + 3RCO.OR'.$$

Als Alkohole kamen hierbei in Betracht: Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Isobutylalkohol; wir können daher von Methanolyse, Äthanolyse, Propano- bzw. Isobutanolyse sprechen. — Analoge „Umesterungen" werden nach der Entdeckung von Willstätter[5]) (1910) auch durch die Chlorophyllase (das spezifische Enzym, welches das Chlorophyll in den grünen Blättern begleitet) hervorgerufen. Dieses Enzym bewirkt in äthyl- oder methylalkoholischer Lösung einen Ersatz des Phytolrestes $C_{20}H_{39}$ im Chlorophyll durch den Äthyl- oder Methylrest, z. B.:

$$\underset{\text{Chlorophyll}}{RCO_2C_{20}H_{39}} + CH_3OH = RCO_2CH_3 + \underset{\text{Phytol.}}{C_{20}H_{39}OH}$$

Also haben wir hier eine Methanolyse und Äthanolyse, nicht durch Säureionen, sondern durch Enzymwirkung.

---

[1]) Zur Alkoholyse der Zinntetrahalogenide hat P. Pfeiffer (Berl. Ber. **38**, 2466 [1905]) Beiträge geliefert; hierbei entsteht u. a. $SnBr_3(OC_2H_5) + C_2H_5OH$ als festes Produkt.

[2]) Jones und Lindsay, Amer. Chem. Journ. **28**, 329 (1902).

[3]) Zeitschr. f. phys. Chemie **77**, 87 (1911).

[4]) Compt. rend. **143**, 657 (1906); **144**, 462 (1907).

[5]) Ann. d. Chemie **378**, 18; **380**, 148 (1910).

Beispiele anderer Art für eine Alkolyse verdanken wir Hägglund[1]) (1912), welcher die „hydrolytische" Spaltung schwacher Salze (z. B. Anilinacetat) in 99·8% Äthylalkohol untersuchte; hierbei ergab sich als unerwartetes Resultat, dass diese Spaltwirkung durch das Solvens gegenüber dem schwachen Salz grösser ist in Alkohol als in Wasser, und zwar

Solvens:	Wasser <	30% Alkohol <	50% Alkohol <	80% Alkohol <	99·8% Alkohol
„Hydrolysegrad":	48%	72%	84%	95%	99·5%
Autoren:	Lundén		Vesterberg		Hägglund

E. Hägglund[2]) gibt folgende Resultate der „Hydrolyse" in wässerigem und absolutem Alkohol, wenn $(1-x)$ den undissoziierten, x den dissoziierten (hydrolysierten) Anteil bedeutet:

$t = 18°$	99·8% Alkohol	80% Alkohol	50% Alkohol	Wasser
	x	x	x	x
Piperidinacetat	33%	1%	—	—
Anilinacetat	99·5%	95% (Vesterberg)	84% (Vesterberg)	48% (Lundén)
Anilinsalicylat	93%	61%	—	—

Es ergibt sich also, dass die „Hydrolyse" zunimmt mit zunehmendem Alkoholgehalt. Wenn die Konzentration der Hydroxylionen den Hydrolysegrad bestimmt, dann sollte erwartet werden können, dass gerade in wässerigen Lösungen die Hydrolyse am weitesten fortschreiten würde.

Snethlage[3]) konstatierte, dass die Zersetzung des Diazoessigesters in Alkohol C_2H_5OH durch Pikrinsäure verringert wird beim Zusatz von Pikraten, und zwar in verschiedener Weise je nach der Natur (Stärke) der Base:

Zugesetztes Pikrat (0·00909 norm.)	$K = \frac{1}{0\cdot4343\,t} \cdot lg \frac{a}{a-x}$	Affinitätskonstante K_0 in Wasser
Tripropylamin	< 0·003	$5\cdot5 \times 10^{-4}$
p-Toluidin	< 0·0002	2×10^{-9}
β-Naphthylamin	—	$1\cdot9 \times 10^{-10}$
Harnstoff	0·0180	10^{-14}
o-Aminobenzoësäure . . .	0·0205	$1\cdot4 \times 10^{-12}$
Acetoxim	0·0353	$6\cdot5 \times 10^{-13}$
Acetamid	0·0499	$3\cdot1 \times 10^{-15}$
p-Nitroanilin	0·0550	10^{-12}
Acetanilid	0·0564	10^{-14}
Propionitril	0·0563	$1\cdot8 \times 10^{-15}$
o-Nitranilin	0·0580	10^{-14}

[1]) Journ. Chim. Phys. **10**, 228 (1912). [2]) Journ. Chim. Phys. **10**, 228 (1912).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 225 (1913).

Die Konstante der Zersetzung K ist um so grösser, je weiter das Pikrat „hydrolytisch" gespalten ist, — diese Alkolyse verläuft aber nicht streng parallel der Stärke der Basen K_0 in Wasser.

Dass man auch in den Aldehyden an eine Aldolyse oder aldolytische Spaltung denken kann, hatte ich[1]) bereits 1905 hervorgehoben; anlässlich meiner Leitfähigkeitsmessungen an neutralen Salzen, z. B. KJ und RbJ, in den aliphatischen Aldehyden hatte ich merkwürdige Änderungen (mit der Zeit und Verdünnung) wahrgenommen und diese teilweise auf eine Wechselwirkung zwischen Solvens und gelöstem Stoff (aldolytische Reaktionen) zu deuten versucht.

Doch nicht allein für die Alkohole und Aldehyde lässt sich eine solche „hydrolytische" oder spaltende Wirkung konstatieren. Schon Behrend[2]) wies 1892 für seine Doppelverbindungen diese Einwirkung auch durch den Eisessig nach, nachdem bereits Anschütz[3]) durch Molekulargewichtsbestimmungen die Dissoziation des Naphtalinpikrats in Essigsäure dargetan hatte.

Dass auch ameisensaure Salze in Eisessig solvolytisch gespalten werden, ist aus den kryoskopischen Messungen A. Sachanows (1916) am Natriumformiat $HCOONa$ zu entnehmen, indem dieser Forscher bei $p = 0{\cdot}704—2{\cdot}577$ die Molekulargrössen $M = 46{\cdot}1—53{\cdot}6$ (theor. 84) fand. Hieraus würde sich $i = 1{\cdot}82—1{\cdot}57$ ergeben. Hiernach würde das Natriumformiat bis zu 82% solvolytisch zerfallen sein. Erwähnt sei noch, dass nach W. Ostwald die Dissoziationskonstanten beider um die Base konkurrierenden Säuren die folgenden sind:

$$\text{Essigsäure } CH_3COOH \quad K = 0{\cdot}000018,$$
$$\text{Ameisensäure } HCOOH \quad K = 0{\cdot}000214.$$

Die Essigsäure würde also infolge ihrer grossen Masse die zwölfmal stärkere Ameisensäure aus ihrem Natriumsalz verdrängen.

Hier hätten wir also eine „acidolytische" Spaltung. Für die Schwefelsäure H_2SO_4 als Solvens hatte ich[4]) bereits 1901 auf Grund der Leitfähigkeitswerte von gelösten Neutralsalzen eine analoge, „Sulfolyse" genannte Einwirkung angenommen. Bei der Essigsäure, insbesondere jedoch bei der Schwefelsäure, haben wir mit hydroxylhaltigen Stoffen zu tun, die eine Autoionisation aufweisen; bei der

---

[1]) Walden, Zeitschr. f. phys. Chemie **54**, 144—146 (1905).
[2]) Loc. cit.
[3]) Ann. d. Chemie **253**, 347.
[4]) Walden, Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 387 (1902).

„azidolytischen" Spaltung können wir daher unschwer eine Ionenwirkung konstruieren.

Einen ähnlichen Fall haben noch unlängst Schlesinger und Calvert[1]) beobachtet, nämlich die „hydrolytische" Spaltung in Ameisensäurelösungen; es handelt sich hierbei um die „Hydrolyse" oder sagen wir „Formacidolyse" der starken Salze *KCl, KBr, KJ, NaCl* und NH_4Cl, welche in Ameisensäure sich wie die Formiate des Kaliums, Natriums und Ammoniums neben freiem Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff verhalten. Beachten wir hierbei, dass die reine Ameisensäure[2]) eine grössere Eigenleitfähigkeit besitzt, also eine grössere Ionenspaltung aufweist als reines Wasser, so ist auch hier eine Ionenwirkung auf die gelösten Mineralsalze denkbar. Hinzufügen wollen wir jedoch, dass die Halogenwasserstoffsäuren (als in Ameisensäurelösung relativ schwache Säuren) auch infolge der grossen Masse des Solvens — der Ameisensäure — teilweise verdrängt werden können.

Dass die Ketone, beispielshalber Acetophenon, ebenfalls eine weitgehende „hydrolytische" Spaltung hervorrufen können, wiesen kryoskopisch (bei $t = 20^\circ$) Bruni[3]) und Caprenè nach, indem sie Pikrate schwacher aromatischer Basen untersuchten. Hier läge also eine „Ketolyse" vor. Das Verhalten der *Hg-*, *Cu-* und *Sn*-Verbindungen in Aceton weist auf eine „Zeitketolyse" hin.

Eine weitere Klasse von Verbindungen, welche eine „hydrolytische" Spaltung im Sinne der Arrheniusschen Theorie bewirken, fanden Bruni[4]) und Manuelli (1905) in den Säureamiden[5]) bzw. in Formamid und Acetamid; sie nennen den Vorgang „Amidolyse". So tritt z. B. mit $SbCl_3$ folgende amidolytische Spaltung durch Formamid ein:

$$SbCl_3 + 3HCONH_2 \rightarrow Sb(HCONH)_3 + 3HCl.$$

Ähnlich wirkt Acetamid; naturgemäss kann hier wie in wässerigen Lösungen die Spaltung stufenweise über das erste, zweite und dritte Halogenatom verlaufen. Ausführlicher studierte alsdann diese Amidolyse mit Hilfe des Formamids Röhler[6]) (1910), welcher konstatieren konnte, dass sogar die gegen Wasser stabilen Metallsalze

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1924 (1911).

[2]) Walden, Trans. Faraday Soc. VI, 71 (1910).

[3]) Gazz. chim. **28** II, 77 (1898).

[4]) Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 554 (1905).

[5]) Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 144, 164 (1903); **75**, 574 (1910); Bull. de l'Acad. Imp. des Sc., St. Petersburg 1055 (1911).

[6]) Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 430 (1910).

amidolytisch spaltbar sind; er erhielt aus den Metallchloriden durch Formamid die Verbindungen $(HCONH)_2Me \cdot 2HCONH_2$, wenn $Me = Cu$, bzw. Ni, bzw. Co, bzw. Zn bedeutet. — Es sei noch hervorgehoben, dass insbesondere Formamid durch eine grosse Autoionisation bzw. erhebliche Eigenleitfähigkeit ausgezeichnet ist[1].

Anders dürften die Verhältnisse bei der Klasse der Amine liegen, für welche 1899 H. Goldschmidt[2] und Salcher eine „Aminolyse" entdeckten. Hier liegt wohl eine andere Wirkungsweise vor, da bei den verschiedenen Basen (Aminen) in Anilinlösungen von einer elektrolytischen Dissoziation unter HO'- und $H^{\cdot}$-Ionenbildung nicht ohne weiteres die Rede sein kann. Zu dieser Kategorie von „hydrolytischer" Spaltung dürfte auch die von mir[3] (1906) untersuchte „Pyridinolyse" zu rechnen sein; sublimiertes Ferrichlorid ergab nämlich in Pyridinlösung bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der ebullioskopischen Molekulargrössen Anomalien, welche eine direkte Einwirkung dieses Solvens wahrscheinlich machten. Hier wie dort liegen tertiäre Basen vor, welche eine überaus geringe Eigenleitfähigkeit, also auch eine überaus geringe Autoionisation besitzen.

Ein Beispiel für die Hydrolyse im Gebiete der nichtwässerigen anorganischen Solventien, speziell der Aminolyse, lieferte noch jüngst F. Friedrichs[4], welcher die Verdrängung des Hydrazins aus seinem Sulfat durch flüssiges Ammoniak als Solvens nachwies:

$$NH_2 \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4 + 2NH_3 \rightleftarrows (NH_3)_2 \cdot H_2SO_4 + NH_2 \cdot NH_2.$$

Dass die „hydrolytische" Spaltung auch bei den anderen anorganischen nichtwässerigen Solventien weit verbreitet ist, erscheint uns wahrscheinlich, wenn wir die Fälle der Abnahme der molekularen Leitfähigkeit bei zunehmender Verdünnung in Cyanwasserstoff (z. B. $BiCl_3$), in Phosphoroxychlorid (z. B. beim $CoCl_2$), in Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 und Chlorschwefelsäure $ClSO_3H$ beachten. Die autolytische (Autosolvolyse) Zersetzung der zwischen $HgCl_2$ als Solvens und dem gelösten Salz $MeCl$ gebildeten und leitenden Komplexe $(MeCl)x \cdot (HgCl_2)y$ durch fortgesetzte Verdünnung dürfte die Ursache für die Abnahme der Molekularleitfähigkeit in diesem schwachen Ionisator sein. Ebenso verändern sich die leitenden Komplexe zwischen

---

[1] Walden, loc. cit.

[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 89 (1899); Lieb. Ann. **351**, 108 (1907).

[3] Walden und Centnerszwer, Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 332 (1906).

[4] Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 244 (1913).

gelöstem Körper und Solvens in den Lösungsmitteln (bzw. schlechten Ionisatoren) Brom, Chlorwasserstoff u. a.

Es sei noch erwähnt, dass auch die sogenannten „indifferenten" Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzol, eine solche spaltende Wirkung auf gelöste Stoffe ausüben. So wies Anschütz[1]) nach, dass das Naphtalinpikrat in Benzol zum grossen Teil in seine Komponenten zerfallen ist[2]). Und andererseits zeigte W. Wislicenus[3]), dass seine basischen (durch Methylalkoholeinwirkung entstandenen) Kupferacetessigester bzw. Benzoylessigester in der Kälte oder beim Kochen mit Benzol sich rückwärts in die neutrale Kupferverbindung spalten. Ebenso verhalten sich in Benzol die basischen Nickel- und Kobaltacetessigester[4]). Dass echte Salze, z. B. die Acetate von Pyridin, Anilin, Diäthylanilin, in Benzollösung weitgehend zerfallen sind, wies zuerst Ghira[5]) (1893) nach; diese Tatsache ist jedoch zu wenig beachtet worden. Zu erwähnen ist noch, dass die erhebliche „dissoziierende" Kraft von Benzol bzw. Naphtalin auch von P. Rabe[6]) und Wilh. Biltz konstatiert wurde: die Schiffschen Benzylidenanilinacetessigester erwiesen sich z. B. in Naphtalinlösungen praktisch als vollständig dissoziiert.

Die „Hydrolyse" in Chloroform als Solvens ist zuerst von E. Wedekind[7]) (1903) an typischen tetraalkylierten Ammoniumjodiden (mit einem asymmetrischen N-Atom) entdeckt worden. Das optisch aktive Salz $(C_6H_5)(C_3H_5)(CH_3)N(C_7H_7)J$ sowie das Jodid $(C_7H_7)(C_3H_5)(CH_3)N(C_2H_5)J$ erwiesen sich in Chloroformlösung als inaktiv, und die ebullioskopischen Molekulargrössen wiesen auf einen vollen Zerfall hin. H. v. Halban[8]) revidierte die Wedekindsche Angabe hinsichtlich des erstgenannten Salzes und fand die halbierte Molekulargrösse, also $i = 2$ bei Ausschluss einer nennenswerten Ionisation. Partiellen Zerfall in Chloroform konnte auch Turner[9]) für die Chlorhydrate des Diphenylamins und Dimethylpyrons sowie für Triäthylsulfoniumjodid nachweisen. Alsdann hat P. Walden[10]) in einer syste-

1) Loc. cit.
2) Vgl. auch Behrend, loc. cit.
3) Loc. cit. 1899.
4) W. Wislicenus und Stoeber loc. cit.
5) Gazz. chim. **23** I, 341 (1893).
6) Berl. Ber. **35**, 3947 (1902); Berl. Ber. **35**, 4438 (1902).
7) Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 242 (1903).
8) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 152 (1909).
9) Journ. Chem. Soc. **99**, 884 ff. (1911).
10) Bull. Acad. Sc., St. Petersburg 1161 (1914); 1, 233, 509, 789, 1485 (1915).

matischen Untersuchungsreihe die Solventien Benzol, Naphtalin, Cyklohexan, Schwefelkohlenstoff, Methylenchlorid CH_2Cl_2, Chloroform $CHCl_3$ und Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 als salzspaltende oder die „Hydrolyse“ bewirkende Medien erkannt bzw. eingehender erforscht. Statt der vielen Wortbildungen für denselben Vorgang (Hydrolyse, Alkolyse, Aldolyse, Aminolyse, Acidolyse usw.) schlug P. Walden[1]) schon 1910 die Bezeichnung „Solvolyse“ vor, um damit auszudrücken, dass das Solvens eine Spaltwirkung, Desaggregation, Depolymerisation der gelösten Substanz herbeiführt. Neben der elektrolytischen Dissoziation hat man also auch eine solvolytische Dissoziation zu beachten, die unter Mitwirkung der $H^{\cdot}$- und HO'-Ionen (in Wasser bzw. den hydroxylhaltigen Medien) sowie ohne jegliche Ionenwirkung stattfinden kann. Möglicherweise verlaufen beide Arten von Dissoziation in vielen Fällen mit verschiedenen Beträgen nebeneinander und beeinträchtigen die Reinheit der nach der osmotischen bzw. Leitfähigkeitsmethode erhaltenen Werte für den Dissoziationsgrad. Die Entscheidung wird noch mehr erschwert durch die in Medien mit geringerer Dissoziationskraft stets vorhandene Polymerie der Salzmolekeln:

1. $R + XH \rightleftarrows R.HX$ (solvolytische Dissoziation)[2])
   Base + Säure   Salz (Molekularverbindung)
2. $R.HX \rightleftarrows (RH)^{\cdot} + X'$ (elektrolytische Dissoziation)
3. $yR.HX \rightleftarrows (R.HX)y$ (Polymerisation).

Die Solvolyse erscheint nach dem Dargelegten als ein weitverbreitetes Phänomen, das über das ganze Gebiet der Lösungsmittel sich erstreckt, beginnend mit den besten Ionisierungsmitteln (Wasser und Formamid) und abschliessend mit den sogenannten indifferenten oder isolierenden Medien (Kohlenwasserstoffen)[3]). Während die elektrolytische Dissoziation in den Solventien mit den geringsten Dielektrizitätskonstanten oft keine messbaren Beträge mehr aufweist, erreicht umgekehrt die solvolytische Dissoziation

[1]) Die Lösungstheorien, Stuttgart 1910, S. 171.

[2]) Solvolyse, Solvolyte und solvolytische Dissoziation sind dann verständliche und bequeme Bezeichnungen. Neben der jetzt eingebürgerten Bezeichnung „Solvatation“ und „Solvate“ (in Verallgemeinerung der für Wasser gültigen Bezeichnungen Hydratation und Hydrate) wären dann die Ausdrücke „Kristallsolvate“ (analog den Kristallhydraten), Kryosolvate (Kryohydrate), Solvogele und Solvosole (Hydrogele und Hydrosole) usw. in Gebrauch zu nehmen.

[3]) Oft ist die Trägheit der Umsetzung so gross, dass man die Solvolyse zeitlich verfolgen kann („Zeitsolvolyse“).

gerade in diesen Isolatoren hohe Werte. Schlechte Ausbeuten oder anormale Reaktionen in der organischen Chemie mögen in vielen Fällen ihren Ursprung in der solvolytischen Dissoziation der salzartigen Ausgangs- und Endprodukte im Schosse der organischen Solventien (Alkohole, Äther, Aceton, Kohlenwasserstoffe) haben.

Um einen Überblick über die weite Verbreitung der Solvolyse in allen Solventienklassen zu geben und gleichzeitig den Grad der solvolytischen Zersetzung zu kennzeichnen, sei die folgende Tabelle angeführt, welche auf das Verhalten des Anilinpikrats in den entsprechenden Lösungsmitteln bei 25° sich bezieht[1]).

Anilinpikrat $C_6H_2(NO_2)_3OH . C_6H_5NH_2$.

Solventien	Solvolytischer Dissoziationsgrad (elektrolytisch gemessen) $V =$ etwa 50 l	Dissoziations- oder Solvolysationskonstante (Mittelwerte) $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}$
Wasser	3·8%	$2·6 \times 10^{-5}$
Aceton	3·4%	$2·3 \times 10^{-5}$
Acetonitril	9·6%	$2·2 \times 10^{-4}$
Methyläthylakton	12%	$3·1 \times 10^{-4}$
Furfurol	12%	$4·0 \times 10^{-4}$
Äthylalkohol	13·5%	4×10^{-4}
Cyanessigsäureester. . . .	16·5%	7×10^{-4}
Propionitril	17·2%	$7·1 \times 10^{-4}$
Methylrhodanid	22%	$12·5 \times 10^{-4}$
Äthylrhodanid	22%	$12·5 \times 10^{-4}$
Äthylalkohol	20%	10×10^{-4}
Malonsäureester	20%	10×10^{-4}
Benzonitril.	21%	$10·5 \times 10^{-4}$
Ameisensäureäthylester . .	21%	$12·5 \times 10^{-4}$
Epichlorhydrin	24%	12×10^{-4}
Nitromethan	38%	42×10^{-4}
Nitrobenzol	42%	$62·5 \times 10^{-4}$
Essigsäure ($t = 16·5°$). . .	48%	80×10^{-4}
Äthylnitrat	65%	100×10^{-4}
Phenol (kryoskop. $t = 40·7°$) .	72%	320×10^{-4}
Acetylaceton	75%	538×10^{-4}
Diphenylamin ($t = 54°$) . .	100%	$>1000 \times 10^{-4}$

Augenscheinlich spielt die Dissoziations- oder Ionisierungskraft der betreffenden Medien keine dominierende Rolle bei der Solvolyse, da

[1]) P. Walden, Unveröffentlichte Untersuchungen (1911).

Wasser und Nitromethan als die besten Ionisierungsmittel weit voneinander abstehen. Die Existenz der Hydroxylionen im Solvens dürfte auch nicht von ausschlaggebender Bedeutung sein, da gerade Wasser, Phenol (eventuell auch Essigsäure) an den entgegengesetzten Enden unserer Tabelle stehen. Es scheint jedes einzelne Solvens auf Grund seines spezifischen (chemischen) Charakters den Grad der Solvolyse zu bestimmen, indem gleichzeitig der chemische Charakter der beiden Salzkomponenten mitbestimmend ist.

In Wasser.

Für Dimethylpyronpikrat verwenden wir die Daten, welche wir früher[1]) erhalten hatten. Damals erhielten wir für den Grad der Hydrolyse α:

$t = 25.$			
$v =$	16	32	64
$\alpha =$	0·91	0·94	0·97
daraus $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	0·58	0·46	0·49, im Mittel = 0·51.

Für Anilinpikrat habe ich seinerzeit, ebenfalls nach der Bredigschen Leitfähigkeitsmethode arbeitend, folgende α-Werte gefunden:

$t = 25.$				
$v =$	50	100	200	400
$\alpha =$	0·038	0·047	0·067	0·0954
daraus $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} =$	0·000030	0·000023	0·000026	0·000025

im Mittel $K = 0{\cdot}000026$ $(2{\cdot}6 \times 10^{-5})$.

Theorie der Hydrolyse nach A. Werner und P. Pfeiffer.

A. Werner[2]) gibt der gewöhnlichen Theorie der Hydrolyse die folgende Gestalt. Hydrolytische Vorgänge sind solche, die nachstehender allgemeinen Gleichung entsprechen:

$$RHX \rightleftarrows R + HX.$$

Es sind also Dissoziationsvorgänge, wie wir sie auch bei Abwesenheit von Wasser, z. B. beim Chlorammoniumdampf, beobachten. Der Grad der Hydrolyse muss deshalb in erster Linie von der Bindefestigkeit des Wasserstoffs an der Gruppe R abhängig sein. Da nun obige Gleichung im Gewande der Ionentheorie folgendermassen zu schreiben ist:

$$R.\overset{+}{H} + \overset{-}{X} \rightleftarrows R + \overset{+}{H} + \overset{-}{X},$$

[1]) Berl. Ber. 34, 4197 (1901).

[2]) Neuere Anschauungen usw., 3. Aufl., 236 (1913).

so werden in wässeriger Lösung nicht die Wasserstoffatome der Verbindung HX als solche, sondern in Gestalt der viel aktiveren Wasserstoffionen die Hauptrolle spielen. Die Hydrolyse hängt also in der Hauptsache von der Bindefestigkeit der Wasserstoffionen an R, d. h. von der Tendenz der Wasserstoffionen zur Komplexbildung mit R ab, und da die obige Gleichung dem Massenwirkungsgesetz unterworfen ist, so wird der Grad der Hydrolyse durch die Konzentration der beiden Ionengattungen $R\overset{+}{H}$ und $\overset{+}{H}$ bestimmt. Im Gegensatz zur Theorie von S. Arrhenius spielen hiernach bei der Hydrolyse in wässeriger Lösung die Hydroxylionen des Wassers keine oder jedenfalls nur eine untergeordnete Rolle. Ein Spezialfall der Hydrolyse ist derjenige, wenn R in der obigen Gleichung ein Metallhydroxyd, $MeOH$, ist. Hierbei nimmt die allgemeine Hydrolysengleichung folgende Form an:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{Me}{H}\!\!>\!O\,.\,\overset{+}{H} + \overset{-}{X} \rightleftarrows \genfrac{}{}{0pt}{}{Me}{H}\!\!>\!O + \overset{+}{H} + \overset{-}{X}.$$

Da nun P. Pfeiffer[1]) gezeigt hat, dass aus diesen Gleichungen unter Anwendung der Gesetze der Massenwirkung die gleichen mathematischen Ausdrücke abgeleitet werden können, wie nach der Theorie von Arrhenius, so schliesst A. Werner, dass seine Auffassung die qualitativen Vorgänge bei der Hydrolyse besser erklärt als die ältere Theorie, die quantitativen aber ebensogut formuliert wie diese. —

Wenn wir aus dem historischen Überblick erkannt haben, dass die solvolytische Dissoziation auch in den sogenannten Isolatoren stattfindet, die — nicht wie Wasser oder Alkohol — weder Wasserstoff- noch Hydroxylionen in die Lösung entsenden, und wenn in solchen Medien auch keine oder nur eine äusserst geringe Ionisation des gelösten Salzes möglich ist, so ist es vorderhand geboten, von der Mitwirkung der Ionen ganz abzusehen oder zwei Arten von Solvolyse anzunehmen, d. h. die sogenannte „Hydrolyse“, bei welcher den Ionen die Hauptrolle zugeschrieben wird, und die „Solvolyse“, wo nur das Solvens als solches die dissoziierende Wirkung ausübt.

Wir haben gesehen, dass z. B. ein Salz wie Phenylbenzylallylmethylammoniumjodid in Chloroform in seine Komponenten (in tertiäres Amin und organisches Jodid) zerfällt (E. Wedekind). Andererseits ist ein Salz wie das Salicylat des Anilins in Schwefelkohlenstoff bei 20 l zu 78%, oder das p-Toluidinchloracetat in Chloroform zu

[1]) Berl. Ber. **40**, 4036 (1907).

100% solvolysiert. Von einer Ionenwirkung als dem massgebenden Faktor hier zu reden, ist wohl nicht angängig. Sehen wir daher von der Zurückführung dieser Dissoziationen auf die Ionen ganz ab und betrachten die Erscheinung ähnlich wie die Dissoziation des Chlorammoniums unter der Einwirkung des Vakuums und der erhöhten Temperatur.

Wenn beispielshalber aus Pyridin C_5H_5N und Pikrinsäure $C_6H_2(NO_2)_3OH$ durch Addition die zusammengesetzte Verbindung $C_6H_2(NO_2)_3OH \,.\, NC_5H_5$ sich bildet, so betätigt sich hierbei die Binde- oder Assoziationstendenz der einzelnen Komponenten. Je nach der Natur des Lösungsmittels — je nach seiner Strahlungsdichte oder der ihr proportionalen Dielektrizitätskonstante (Maxwell) — wird nun die Dissoziationskraft, welche vom Solvens ausgeht, die dem gelösten Stoffe innewohnende Entbindungstendenz verstärken und eine Umkehr des obigen Additionsvorganges bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustande bewirken:

$$C_6H_2(NO_2)_3OH \,.\, NC_5H_5 \rightleftarrows C_6H_2(NO_2)_3OH + NC_5H_5.$$

Die Solvolyse der salzartigen Verbindungen wird also als eine Umkehr der Addition oder Assoziation zweier meist mit chemisch entgegengesetzten Eigenschaften (z. B. mit saurer und basischer Natur) begabten Körper auftreten; da bei der Addition oder Assoziation eine Bildung von Komplexen stattfindet, so ist die Solvolyse der negative Ausdruck für Komplexbildung.

Die obige umkehrbare Reaktion gehorcht naturgemäss der Gleichung

$$K \cdot \frac{1-x}{V} = K' \frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}$$

oder

$$\left(\frac{K}{K'}\right) = K = \frac{x^2}{(1-x)V},$$

wenn x den solvolytischen Anteil einer Gramm-Molekel in V Litern, $(1-x)$ den unzersetzten Anteil bedeutet.

Vollzieht sich nun die Addition oder Assoziation nicht zwischen zwei ungleichartigen und chemisch entgegengesetzten Molekeln (Salzbildung), sondern zwischen gleichartigen, so nennen wir sie Polymerisation. Die Umkehrung dieses Vorganges führt nun zur Depolymerisation oder Desaggregation der Molekeln. An und für sich können in jedem einzelnen Lösungsmittel sowohl solvolytische als auch Depolymerisationsvorgänge stattfinden, ebenso wie für jede Salz-

molekel die theoretische Möglichkeit einer gleichzeitigen Depolymerisation und Solvolyse existiert, praktisch wird in Abhängigkeit von der Salznatur der Molekel entweder die eine oder die andere vorwalten.

Schon seit längerer Zeit habe ich eine Klärung der oben skizzierten Verhältnisse experimentell erstrebt, da gerade die nichtwässerigen Lösungsmittel ein wenig bebautes, aber fruchtbares Feld für derartige Untersuchungen darboten. Den Anstoss zu derartigen, augenblicklich wenig beliebten Bestimmungen der Molekulargrössen von gelösten Stoffen boten die Anomalien in den Leitfähigkeitskurven; Maxima und Minima sind im Reiche der schlechten Ionisatoren nicht gelegentliche, sondern stehende Erscheinungen. Da drängte sich von selbst die Frage auf: welche molekularen Umwandlungen erleidet denn bei diesen Anomalien der molekularen Leitfähigkeit der mit normaler Molekulargrösse der Berechnung zugrunde gelegte Stoff? Zur Aufklärung der obwaltenden Verhältnisse wurden verschiedene Salztypen gewählt, und zwar sowohl Vertreter der starken binären Salze als auch der schwachen; sie mussten einer Hauptbedingung entsprechen, nämlich: in den von uns bevorzugten Lösungsmitteln löslich sein. Diese Lösungsmittel waren aber gerade solche, die den typischen Salzen gegenüber als Nichtionisatoren und äusserst schlechte Lösungsmittel bekannt sind. Untersucht wurden von mir: Benzol[1]), Naphtalin[2]), Chlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Cyklohexan[3]), Chloroform[4]) (elektrolytische Leitfähigkeit), Chloroform[5]) (Molekulargrössen von Salzen) und Methylenchlorid CH_2Cl_2[6]) (elektrolytische Leitfähigkeit und Molekulargrössen). Im nachstehenden werde ich mehrfach die in diesen Mitteilungen niedergelegten Daten benutzen, um weitere Schlüsse daraus zu ziehen.

Als neue Daten teile ich die Molekulargrössen in Eisessig, Diphenylamin und Phenol mit.

I. Eisessig CH_3COOH als Lösungsmittel.

Seit den mustergültigen Untersuchungen von V. Meyer und Auwers (1888) gilt es als feststehender Satz, dass der Essigsäure als Lösungsmittel bei Molekulargewichtsbestimmungen nach der Raoultschen

1) P. Walden, Bull. Acad. Sc., St. Petersburg 1161 (1914).
2) P. Walden, Bull. Acad. Sc., St. Petersburg 1—26 (1915).
3) P. Walden, Bull. Acad. Sc., St. Petersburg 233—256 (1915).
4) P. Walden, Bull. Acad. Sc., St. Petersburg 789—820 (1915).
5) P. Walden, Bull. Acad. Sc., St. Petersburg 509—540 (1915).
6) P. Walden, Bull. Acad. Sc., St. Petersburg 1485—1514 (1915).

Gefriermethode eine hervorragende desaggregierende Kraft zukommt, weil in ihr gelöste organische Stoffe die normale Molekulargrösse besitzen, infolgedessen empfehlen beide Forscher eindringlichst, ... „wo es nur immer angängig ist, in erster Linie Eisessig als Lösungsmittel zu benutzen".

Infolgedessen redet man noch gegenwärtig von der grossen „dissoziierenden Kraft" der Essigsäure; man ist jedoch nie der Frage experimentell nahegetreten, ob und in welchen Grenzen diese desaggregierende Kraft des Eisessigs auch anorganischen Salzen gegenüber zur Geltung kommt, insbesondere typischen binären Salzen gegenüber. Es liegen nur die vor langer Zeit von Zanninovich-Tessarin (1896) an Natriumbromid *NaBr* und Lithiumchlorid *LiCl* ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen vor, welche einen entgegengesetzten Verlauf zeigten, nämlich: für *LiCl* ergab sich eine Assoziation $x \geqslant 2$, für *NaBr* $x > 1$ bis 1·2. Weitere Untersuchungen an starken binären Salzen sind ausgeblieben, wohl aus dem Grunde, weil infolge der geringen Lösungskraft der Essigsäure geeignete Objekte sich nicht ohne weiteres darboten.

Wenn wir die Essigsäure in ihrem Verhalten als kryoskopisches Lösungsmittel typischen starken Salzen gegenüber im voraus beschreiben sollten, so könnten wir auf Grund der jetzigen Erfahrungen an allen Lösungsmitteln folgendes sagen:

Nach den Drudeschen Bestimmungen besitzt die Essigsäure eine Dielektrizitätskonstante $E = 7{\cdot}1 - 6{\cdot}3$. Hieraus müssen wir folgern, dass sie ein sehr schlechtionisierendes Lösungsmittel für die binären Salze sein wird; sie wird sich ihnen gegenüber ähnlich verhalten, wie es die anderen Dissoziatoren von etwa demselben E-Wert tun. Am nächsten steht nun von diesem Gesichtspunkte aus der Essigsäure die Base Anilin, für welche die Dielektrizitätskonstante $E = 7{\cdot}4$ beträgt. Dass hinsichtlich der Abnormitäten im elektrischen Leitvermögen das saure Solvens sich ebenso verhält wie das basische, habe ich bereits früher gezeigt[1]). Im Zusammenhang damit hatte ich für das Anilin nachgewiesen, dass es die typischen binären Salze in polymerer Form gelöst enthält. Demnach werden wir auch für die Essigsäure als Solvens dasselbe Verhalten erwarten dürfen. Schliesslich ist für beide Medien auch eine solvolytische Wirkung auf schwache Salze zu prognostizieren, und zwar in jedem einzelnen Falle modifiziert durch die saure bzw. basische Natur des Anilins und der Essigsäure.

---

[1]) P. Walden, Bull. Acad. Sc., St. Petersburg 987 (1913).

Die durch Kristallisation gereinigte Säure besass den Schmelzpunkt 16·49°, in einigen Fällen 16·39°. Als die Dichte der flüssigen Säure bei 16° haben wir den Wert von Pettersson angenommen, $d = 1{\cdot}054$. Für die Berechnung der Molekulargewichte M haben wir die Gefrierpunktskonstante $K = 39$ zugrunde gelegt.

Es bedeuten:

p — Gramm gelöster Substanz auf 100 g Solvens,

v — Volumen in Litern, enthaltend ein Gramm-Molekel, $v = \frac{95 \times M}{p}$,

M — aus der chemischen Formel berechnetes (theoretisches) Molekulargewicht,

M gef. — das aus den kryoskopischen Messungen abgeleitete, $M\text{ gef.} = \frac{39 \times p}{\Delta t}$,

Δt° = abgelesene Gefrierpunktserniedrigung,

$i = \frac{M}{M\text{ gef.}}$, die van 't Hoffsche Grösse, die Solvolyse angebend,

$x = \frac{1}{i}$, der Polymerie- oder Assoziationsgrad,

$K = \frac{(i-1)^2}{(2-i)v}$ = Solvolysations-(Dissoziations-)Konstante.

A. Polymerie.

Triphenylamylphosphoniumjodid $(C_6H_5)_3C_5H_{11}PJ$. $M = 460$.
In Eisessig.

p	v	Δt°	M gef.	i	x (Assoz.)
1·697	25·7	0·069	959	—	2·08
2·933	15·3	0·100	1144	—	2·49
4·529	9·8	0·130	1360	—	2·96
7·207	6	0·175	1607	—	3·5

Die Lösung ist anfangs schwach gelblich, dann orangegelb gefärbt.

Dass der hohe Polymeriegrad hier nicht etwa durch die P-Molekel bedingt ist, sondern dem Salztypus zukommt, zeigen die folgenden Ammoniumderivate.

Tetrapropylammoniumjodid $N(C_3H_7)_4J$. $M = 313$.
In Eisessig.

p	v	Δt^0	M gef.	i	x (Assoz.)
1·861	16	0·103	705	—	2·25
4·071	7·2	0·169	939	—	3·01
7·680	3·7	0·259	1157	—	3·7

Die Lösung ist orangegelb gefärbt.

Tetraamylammoniumjodid $N(C_5H_{11})_4J$. $M = 425$. In Eisessig.

p	v	Δt^0	M gef.	i	x (Assoz.)
1·519	26·5	0·070	847	—	2·0
2·240	18	0·096	910	—	2·14
3·208	12·6	0·115	1089	—	2·56
4·343	9·3	0·140	1210	—	2·85
5·848	6·8	0·170	1391	—	3·27
7·253	5·5	0·194	1458	—	3·43

Die Färbung geht von Gelb in Orange über.

Doch nicht nur die Jodide und Rhodanide zeichnen sich durch ihre Polymerie aus, — nachstehend lassen wir noch einige Chloride und Bromide folgen.

Tetraäthylammoniumbromid $N(C_2H_5)_4Br$. $M = 210$.
In Eisessig.

p	v	Δt^0	M gef.	i	x (Assoz.)
1·491	13·3	0·141	412	—	1·99
2·950	7	0·226	510	—	2·43
5·455	3·6	0·356	574	—	2·73
9·044	2·2	0·581	694	—	3·31

Die Lösungen der grössten Konzentration sind schwach bräunlich gefärbt.

Tetraäthylammoniumchlorid $N(C_2H_5)_4Cl$. $M = 165·5$.
In Eisessig.

p	v	Δt^0	M gef.	i	x (Assoz.)
0·851	18·6	0·115	275	—	1·66
1·609	9·8	0·191	346	—	2·09
2·622	6	0·273	372	—	2·25
3·462	4·6	0·344	393	—	2·37

Die Polymerie ist keineswegs gebunden an die Salze der tetraalkylierten Basen, sondern findet sich ebenso bei den Salzen der tri-, di- und monoalkylierten, nur ist der Grad der Assoziation etwas verschoben.

Triäthylammoniumchlorid $N(C_2H_5)_3HCl$. $M = 137{\cdot}5$.

In Eisessig.

p	v	Δt^o	M gef.	i	x (Assoz.)
0·782	16·7	0·181	168·5	—	1·23
2·005	6·5	0·405	193·0	—	1·40
2·909	4·6	0·542	209·2	—	1·52
3·771	3·4	0·672	216·6	—	1·58

Diäthylammoniumchlorid $N(C_2H_5)_2H_2Cl$. $M = 109{\cdot}5$.

In Eisessig.

p	v	Δt^o	M gef.	i	x (Assoz.)
0·803	13·3	0·217	144·4	—	1·32
1·928	5·5	0·454	165·6	—	1·51
2·561	4·1	0·564	177·0	—	1·62
3·407	3	0·695	191·6	—	1·75

Monoäthylammoniumchlorid $N(C_2H_5)H_3Cl$. $M = 81{\cdot}5$.

In Eisessig.

p	v	Δt^o	M gef.	i	x (Assoz.)
0·607	12·7	0·224	103·5	—	1·27
0·918	8·4	0·319	112·3	—	1·38
1·651	4·7	0·510	126·2	—	1·55
2·292	3·4	0·655	136·5	—	1·68

Tetramethylammoniumrhodanid $N(CH_3)_4CNS$. $M = 132$.

In Eisessig.

p	v	Δt^o	M gef.	i	x (Assoz.)
0·463	27·5	0·109	174	—	1·32
1·208	10·5	0·209	225	—	1·70
2·197	6	0·292	286	—	2·16
3·007	4	0·362	324	—	2·45
4·346	3	0·462	367	—	2·78

Die konzentrierten Lösungen färben sich schwach rosa.

Das allgemeine Ergebnis der an den 9 typischen binären Salzen vorgenommenen Messungen der Molekulargrössen ist vollkommen eindeutig: Sämtliche Chloride, Bromide und Jodide sind in Eisessiglösung bis zu Verdünnungen von $v = 20$ l hinauf erheblich polymerisiert; die tetraalkylierten Ammoniumsalze sind noch bei $v = 20$ l bimolekular gelöst.

Für $v = 10$ l geben wir nachstehende Zusammenstellung.

Bei Verdünnungen $v = 10$ l.

	Assoziationsgrad der Molekeln = x			
	$N(C_2H_5)_4Cl$	$N(C_2H_5)_4Br$	$N(C_3H_7)_4J$	$N(C_5H_{11})_4J$
Eisessig CH_3COOH ($t = 16.5^0$) . .	2·09	2·21	2·8	2·8
Methylenchlorid CH_2Cl_2 ($t = 41.6^0$).	2·03	2·4	2·0	2·0

Sämtliche tetraalkylierten Ammoniumsalze, Chloride, Bromide und Jodide sind also in Eisessig in $^1/_{10}$-normalen Lösungen erheblich polymerisiert (assoziiert), indem sie bi- bis trimolekular gelöst sind. Die Polymerie ist dabei am grössten bei den Jodiden, am geringsten bei den Chloriden, sie steigt vom

$$\text{Chlorid} < \text{Bromid} < \text{Jodid}.$$

Zum Vergleich haben wir die Molekulargrössen derselben Salze in einem neutralen Kohlenwasserstoff CH_2Cl_2 hinzugefügt, — die desaggregierende Kraft ist also geringer beim Eisessig als bei Methylenchlorid.

Um den Einfluss des Salztypus zu veranschaulichen, stellen wir die folgende kleine Tabelle zusammen:

Assoziationsgrade x in Eisessig bei $v = 10$ l.

Tetra-Salz $N(C_2H_5)_4Cl$	Tri-Salz $N(C_2H_5)_3HCl$	Di-Salz $N(C_2H_5)_2H_2Cl$	Mono-Salz $N(C_2H_5)H_3Cl$	$N(CH_3)_4CNS$	$P\begin{smallmatrix}(C_6H_5)_3\\C_5H_{11}\\J\end{smallmatrix}$
2·09	1·34	1·39	1·33	1·76	2·95

Das Verhalten der typischen binären Salze, namentlich der tetraalkylierten, in Eisessiglösung ist besonders lehrreich. In dem Eisessig haben wir unzweifelhaft ein Lösungsmittel vor uns, welches stark depolymerisierend und desaggregierend wirkt; solches beweist die Bestimmung der Molekulargrössen von Säuren, Alkoholen, Oximen u. a. in Eisessig, indem diese in flüssigem und sogar dampfförmigem Zustande assoziierten Molekeln beim Auflösen in Eisessig zu normalen (einfachen) Molekeln depolymerisiert werden. Dieselbe dissoziierende oder depolymerisierende Kraft wird Eisessig auch den Salzen gegenüber bestätigen. Wenn nun trotz der Betätigung dieser Kraft die Salzmolekeln etwa in $^1/_{10}$-normaler Lösung noch immer doppelt und

dreifach auftreten, obschon gleichzeitig eine schwache Ionenspaltung Platz greift, so kann dies nur dahin gedeutet werden, dass erstens der Grad der Polymerie und zweitens die Stärke der polymerisierenden Kraft bei den in Rede stehenden Salzmolekeln ungleich höher entwickelt sein müssen als bei den stark assoziierten organischen Verbindungen.

Bisher haben wir nur Salze mit komplizierten Kationen, vornehmlich die Salze der an organischen Radikalen reichen Ammoniumbasen betrachtet. Es entsteht nun die Frage: wie verhalten sich die analogen anorganischen binären Salze, die als die typischen Elektrolyte gegolten haben?

Nachfolgend einige Beispiele, die uns eine Antwort auf diese Frage geben sollen.

Natriumrhodanid *NaCNS*. $M = 81$. In Eisessig.

p	v	Δt^0	M gef.	i	x (Assoz.)
I. 0·255	30·2	0·164	60·6	1·34	—
II. 0·376	20·5	0·225	65·2	1·24	—
II. 0·563	13·7	0·314	69·9	1·16	—
II. 0·982	7·8	0·494	77·6	1·04	—
I. 1·174	6·6	0·568	80·6	1·0	1·0
II. 1·424	5·4	0·659	84·3	—	1·04
I. 2·008	3·8	0·848	92·4	—	1·14

Die Lösung ist schwach rosa gefärbt.

Kaliumrhodanid *KCNS*. $M = 97$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	x (Assoz.)
0·494	18·7	0·222	86·8	1·12	—
0·970	9·5	0·386	98·1	—	1·01
1·487	6·2	0·542	107·0	—	1·10
1·903	4·8	0·655	113·4	—	1·17

Die Lösung ist schwach rosa gefärbt.

Ammoniumrhodanid NH_4CNS. $M = 76$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	x (Assoz.)
0·208	34·7	0·124	65·7	1·16	—
0·559	12·9	0·278	77·5	—	1·02
0·668	10·8	0·322	80·95	—	1·07
0·970	7·4	0·424	89·2	—	1·17
1·271	5·7	0·516	96·2	—	1·27

Die Lösung ist ebenfalls hellrosa gefärbt.

Die in wässeriger Lösung so gleichartigen drei Rhodanide des

Natriums, Kaliums und Ammoniums erweisen sich in Essigsäurelösungen recht verschiedenartig, was ihre Dissoziations- und Assoziationsfähigkeit anlangt. Von vornherein konnte man erwarten, dass diese typischen anorganischen Salze einen hohen Polymeriegrad der Salzmolekeln besitzen würden, da ja gerade für die geschmolzenen anorganischen starken Salze nach den verschiedenen Methoden übereinstimmend eine hohe Polymerie als charakteristisch gilt. Stellen wir diesen drei anorganischen Rhodaniden das Tetramethylammoniumrhodanid $N(CH_3)_4CNS$ gegenüber, so erkennen wir unschwer, dass das letztere, also das organische Rhodanid, viel stärker polymerisiert ist als seine anorganischen Genossen. Dieses wird uns in der nachstehenden Zusammenstellung noch augenfälliger werden.

Rhodanide.

Salze	Dissoziation und Assoziation bei			
	$v = 10$ l		$v = 20$ l	
	Dissoziationsgrad i	Assoziationsgrad x	Dissoziationsgrad i	Assoziationsgrad x
Natriumrhodanid $NaCNS$	1·08	—	1·24	—
Kaliumrhodanid $KCNS$	1·0	1·0	1·14	—
Ammoniumrhodanid NH_4CNS	—	1·09	1·05	—
Tetramethylammoniumrhodanid $N(CH_3)_4CNS$	—	1·76	—	1·50

Bei $v = 10$ l ist nur das Na-Rhodanid dissoziiert ($i = 1{\cdot}08$), während das Kaliumsalz normale Molekeln, das Ammoniumsalz teilweise polymerisierte ($x = 1{\cdot}09$), dagegen das Tetramethylammoniumrhodanid hochgradig polymerisierte Molekeln ($x = 1{\cdot}76$) bildet. Die Assoziationsfähigkeit der Molekeln steigt in der Reihenfolge der Kationen

$$Na < K < NH_4 < N(CH_3)_4.$$

Es sind also die Rhodanide der anorganischen Kationen Na, K und NH_4 erstens verschiedenartig polymerisiert und zweitens in geringerem Grade polymerisiert als das Salz mit dem organischen Ammoniumkation.

Eine weitere Illustration desselben Verhaltens bietet das Natriumjodid, das ein vielbenutztes typisches anorganisches Salz für organische Ionisierungsmittel darstellt.

Natriumjodid *NaJ*. $M = 150$. In Eisessig.

	p	v	Δt^0	M gef.	i	x (Assoz.)
I.	0·414	34·4	0·089	182	—	1·22
I.	0·947	15·0	0·191	193	—	1·29
II.	1·235	11·5	0·248	194	—	1·30
II.	2·068	7·0	0·384	210	—	1·40
I.	2·169	6·6	0·388	218	—	1·45
II.	2·963	4·8	0·524	220·5	—	1·47
II.	4·210	3·39	0·734	223·7	—	1·49

Die Lösung ist gelbbraun gefärbt.

Verglichen mit dem Natriumrhodanid, ist das Natriumjodid viel stärker polymerisiert, also bei gleichem Kation *Na* steigt die Polymerie von

$$J < CNS.$$

Wählen wir aber als Vergleichsobjekt die anderen oben gemessenen Jodide, dann erhalten wir das folgende Bild:

	Assoziationsgrade x bei	
	$v = 10$ l	$v = 20$ l
NaJ . . .	1·34	1·28
$N(C_3H_7)_4J$.	2·8	2·1
$N(C_5H_{11})_4J$.	2·8	2·10

Während in $^1/_{10}$-normaler Lösung die beiden organischen Ammoniumjodide etwa trimolekular gelöst sind, sind die Molekeln des anorganischen Jodides (*NaJ*) dem normalen Zustande nahegerückt, enthalten neben wenig binären Molekeln hauptsächlich einfache. Also bei den Jodiden finden wir eine Wiederkehr des Verhaltens der Rhodanide, insofern als die Polymerie der Jodidmolekeln steigt von

$$Na < \text{organ. Ammoniumkationen.}$$

B. Solvolyse.

Zu allererst muss nochmals hervorgehoben werden, dass die Essigsäure sogar in wässerigen Lösungen eine sehr schwache Säure ist, demnach die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen nur geringe Beträge erreicht. Die Autoionisation der freien Essigsäure kann auch nur äusserst gering sein, da ihre Dielektrizitätskonstante $E = 7{\cdot}1 - 6{\cdot}3$ und ihre Eigenleitfähigkeit $x_{25} \leqq 0{\cdot}8 \times 10^{-7}$ beträgt. Dient die Essigsäure als Lösungsmittel, so sind die in ihr gelösten Salze ebenfalls nur ganz gering in Ionen dissoziiert.

Für den Fall der Solvolyse als einer einfachen chemischen Ersatzreaktion, bei welcher die Molekeln des Solvens an die Stelle des einen Salzkomponenten treten, haben wir unter der Annahme, dass die Essigsäure in die Molekeln des Salzes an Stelle der dort vorhandenen Säure treten wird, die folgende Reaktion:

$$\text{Salz} = \text{Base} \cdot \text{Säure} + E\,(\text{Essigsäure}) \rightleftarrows \text{Base} \cdot E + \text{Säure}$$

$$\underset{c}{B \cdot HX} \quad + Ey \quad \rightleftarrows \quad \underset{c_1}{B \cdot E} + \underset{c_2}{HX} + E(y-1)$$

Bezeichnen wir mit c die Konzentration des undissoziierten Anteils, mit c_1 und c_2 die Konzentrationen der durch die Solvolyse entstandenen Produkte, wobei $c_1 = c_2$ sein muss, und beachten wir, dass die Konzentration der Essigsäure als des in grosser Masse vorhandenen Lösungsmittels hierbei praktisch nicht geändert wird, so haben wir

$$K \cdot c = c_1^2 = c_2^2,$$

bedeutet α den Solvolysegrad $= (i-1)$ und v die Verdünnung in Anzahl Litern, welche 1 Mol des Salzes gelöst enthält, so resultiert die bekannte Dissoziationsgleichung der Dissoziations- oder Solvolysationsisotherme

$$K \cdot \frac{(1-\alpha)}{v} = \left(\frac{\alpha}{v}\right)^2 \quad \text{bzw.} \quad K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha) \cdot v} = \frac{(i-1)^2}{(2-i) \cdot v}.$$

Im nachstehenden haben wir versucht, diese Solvolysationskonstanten K für die einzelnen Salze in Essigsäurelösung zu berechnen; die derart ermittelten Konstanten weisen naturgemäss mehr oder weniger erhebliche Schwankungen bei ein und demselben Objekt selbst bei Wiederholungen der Messungen auf. Sie können daher nur den Zwecken der Orientierung dienen und werden für die Auswertung der Solvolysationstendenz der verschiedenen Salze einen erstmaligen immerhin zutreffenden Massstab abgeben können.

Wenn wir den angenäherten Wert von K kennen, können wir daraus rückwärts für jede gewünschte Verdünnung v den Solvolysegrad (Dissoziationsgrad $(i-1) = \alpha$) berechnen. Es ist dann

$$(i-1) = \alpha = \frac{K \cdot v}{2}\left(\sqrt{1 + \frac{4}{K \cdot v}} - 1\right).$$

Anilinpikrat in Eisessig. $t = 16{\cdot}5^{\circ}$. Kryoskopische Konstante = 39.

p	v	Δt°	M gef.	$i = \frac{322}{M\text{gef.}}$	$K = \frac{(i-1)^2}{(2-i)v}$
0·526	58	0·097	212	1·52	0·0097
0·531	60	0·096	216	1·49	0·0078
0·903	34	0·153	227	1·42	0·0089
1·203	25·4	0·202	232·6	1·34	0·0069
1·784	17·2	0·282	246·8	1·30	0·0075
2·170	14·1	0·335	253	1·27	0·0070
					im Mittel 0·0080

Piperidinpikrat. $M = 314$. In Eisessig.

p	v	Δt°	M gef.	$i = \frac{314}{M\text{gef.}}$	$K = \frac{(i-1)^2}{(2-i)v}$
0·587	50·8	0·096	240	1·31	0·0027
0·962	31·0	0·751	248	1·27	0·0032
1·407	21·2	0·209	262·5	1·20	0·0024
1·888	15·8	0·265	278	1·13	0·0012
2·390	12·5	0·320	292	1·07	0·0042
					im Mittel 0·0027

Triamylaminpikrat $C_6H_2(NO_2)_3OH \,.\, N(C_5H_{11})_3$. $M = 456$.
In Eisessig.

p	v	Δt°	M gef.	i	x	$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$
0·686	63	0·079	339	1·34	—	0·0027
1·488	29	0·154	378	1·21	—	0·0020
3·843	11·4	0·337	445	1·02	~1	—
5·137	8·4	0·418	479	—	1·05	—
						im Mittel 0·0023

Dieses Salz lässt deutlich die zwei entgegengesetzt gerichteten Wirkungen des Lösungsmittels hervortreten: als starke Base festigt das Triamylamin die Pikratmolekel, die Solvolyse ist daher in geringeren Verdünnungen nur gering, doch gerade infolge der grösseren inneren Festigkeit der Molekel, wegen der Neutralisation der Pikrinsäure durch eine relativ starke Base, nimmt die Polymerie der Salzmolekel zu, — bei etwa $v = 10$ l halten beide Wirkungen einander das Gleichgewicht, und trotz normaler Molekulargrösse haben wir bei dieser Verdünnung a) Polymerie, b) Solvolyse, c) elektrolytische Dissoziation, da ja die Lösung messbare Stromleitung zeigt.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem vorigen Salz (Piperidinpikrat).

Man könnte nun meinen, dass hier nicht Solvolyse, sondern elek-

trolytische Dissoziation vorliegt. Doch muss die letztere Annahme als unwahrscheinlich zurückgewiesen werden, da sonst schon bei $v = 50—60$ l eine weitgehende Ionenspaltung bis zu 50% vorhanden wäre. Tatsächlich ist die Stromleitung eine sehr geringe, und Essigsäure ist ja ein schlechtes Ionisierungsmittel.

Dass die Annahme einer Ionenspaltung als Ursache der hohen i-Werte wohl kaum in Frage kommt, wird aus dem nächsten Beispiel evident.

Tetrapropylammoniumpikrat $C_6H_2(NO_2)_3ON(C_3H_7)_4$.
$M = 414$. In Eisessig.

p	v	Δt^0	M gef.	i	x (Assoz.)
1·582	25	0·131	471	—	1·14
2·290	17	0·173	505	—	1·22
4·013	9·8	0·238	658	—	1·59
4·946	8	0·278	710	—	1·71
6·874	5·7	0·340	790	—	1·93

Das tetraalkylierte Ammoniumpikrat ist, analog den obigen Jodiden usw., sehr erheblich **assoziiert**, es ist aber zugleich **messbar, wenn auch gering, in Ionen gespalten.**

Anilinsalicylat $C_6H_4(OH)COOH.NH_2C_6H_5$. $M = 231$.
In Eisessig.

p	v	Δt^0	M gef.	i	$K = \frac{(i-1)^2}{(2-i)v}$
0·363	60·9	0·117	121	1·90	0·13
0·687	31·9	0·207	129	1·79	0·093
1·298	16·9	0·381	133	1·74	0·12
1·870	11·7	0·533	138	1·68	0·12
					im Mittel 0·12

p-Toluidinsalicylat. $M = 245$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	$K = \frac{(i-1)^2}{(2-i)v}$
0·536	42·9	0·158	132	1·86	0·12
0·995	23·8	0·290	134	1·83	0·17
1·596	14·6	0·460	135	1·81	0·23
2·301	10·2	0·654	137	1·79	0·29
					im Mittel 0·20

Beide Salicylate sind bei 16·5° **solvolytisch** (acetolytisch) praktisch ebensoweit dissoziiert, wie **elektrolytisch** die stärksten binären Salze in Wasser bei 18°.

Einen ganz besonderen Fall stellt das nächste Salicylat dar.

Natriumsalicylat $C_6H_4(OH)COONa$. $M = 160$. In Eisessig.

	p	v	Δt^0	M gef.	i
I.	0·329	46·0	0·154	78·3	2·04
III.	0·516	30	0·232	86·7	1·85
I.	0·561	27	0·257	84·5	1·89
II.	0·709	21·4	0·319	81·1	1·98 (?)
III.	0·750	20·3	0·336	87·1	1·84
I.	0·806	18·9	0·365	86·4	1·85
III.	1·143	—	0·515	86·6	1·86
II.	1·185	12·9	0·521	87·9	1·82
I.	1·232	12·3	0·549	87·5	1·83
II.	1·585	9·6	0·701	88·0	1·82

Von diesem Salz wurden, im Hinblick auf sein unerwartetes Verhalten, drei Serien von Messungen ausgeführt. Das Salz wurde aus absolutem Alkohol kristallisiert und im Vakuum bei 100° getrocknet.

Augenscheinlich liegt hier eine der vollständigen Solvolyse nahekommende Dissoziation des Salizylats vor. Nun ist es auffallend, dass die in wässeriger Lösung schwache Essigsäure mit der Dissoziationskonstante $K = 0{\cdot}0000180$ die 60 mal stärkere Salizylsäure aus ihrem Natriumsalz verdrängt:

Essigsäure, Dissoziationskonstante $K = 0{\cdot}0000180$,
Salicylsäure, „ $K = 0{\cdot}00102$;

es findet also in Essigsäurelösung folgende glatte Verdrängungsreaktion statt:

$$C_6H_4(OH)COONa + CH_3COOH \rightarrow C_6H_4(OH)COOH + CH_3COONa$$

salicylsaures Natrium + Essigsäure → Salicylsäure[1]) + essigsaures Natrium.

Ungeachtet dessen, dass das Natronhydrat zu den stärksten Basen gehört bzw. das *Na*-Ion mit die höchste Elektroaffinität besitzt und mit der 60 mal stärkeren Salizylsäure verbunden ist, wird eine vollständige solvolytische Spaltung (Acetolyse) vollzogen. Das *Na*-Ion scheint also in Eisessig praktisch nicht stärker zu sein, als das so überaus schwache *p*-Toluidinion.

Dass die Stärkeverhältnisse beim Übergang vom Lösungsmittel Wasser zum Lösungsmittel Essigsäure tatsächlich sich ganz verschieben und die stärkste Base den schwächsten Basen sowie die stärkste Säure den schwächsten Säuren gleich werden kann, wird noch durch das folgende Beispiel veranschaulicht werden können.

---

[1]) Nach Raoult und Recoura (1890) ist die Salicylsäure monomolekular gelöst.

Natriumpikrat $C_6H_2(NO_2)_3ONa$. $M = 251$. In Eisessig.

p	v	Δt^0	M gef.	i
0·975	24·5	0·325	117	2·15
1·365	17·5	0·437	122	2·06
1·962	12·2	0·604	126	2·0
2·552	9·3	0·769	129	1·95

Die Lösung ist gelb gefärbt.

Pikrinsäure $C_6H_2(NO_2)_3OH$. $M = 229$.

p	v	Δt^0	M gef.	
0·589	37	0·100	229·7	normal
2·036	10·7	0·350	227	normal
2·391	9·1	0·409	228	normal
3·003	7·2	0·502	233	normal

Die Lösung ist schwach gelblich gefärbt.

Das Natriumpikrat ist acetolytisch schon bei $v = 10$ l total gespalten. Es scheint hiernach ein weit schwächeres Salz zu sein als Anilinpikrat. Die freie Pikrinsäure ist in Eisessig zu normalen Molekeln gelöst.

Dieses Ergebnis ist wohl als unerwartet zu bezeichnen, rechnen wir doch die Pikrinsäure — auf Grund ihres Verhaltens in den wässerigen Lösungen — zu unseren stärksten Säuren, da ihre Dissoziationskonstante (nach Drucker) $K = 0{\cdot}164$ beträgt; Essigsäure und Pikrinsäure stehen daher angenähert im Stärkeverhältnis wie 1:10000. Und nun wird das Salz dieser so starken Säure mit der typischen starken Base $NaOH$ glatt solvolysiert.

Worin die Ursache für dieses Verhalten liegt? Diese Frage lassen wir offen; man kann zunächst an eine andere Konstitution der Pikrinsäuresalze bzw. des Pikrinsäureions in Eisessig denken, sei es, dass dieses Ion in Wasser sich hydratisiert oder in Essigsäure sich in einer Pseudoform betätigt. Tatsache ist es aber, dass die Elektroaffinität des Pikrinsäure- und Natriumions in Eisessig ganz bedeutend geschwächt worden ist.

Das allgemeine Ergebnis der Untersuchung über die solvolysierende Kraft der Essigsäure geht also dahin, dass die verschiedenartigen organischen und anorganischen Pikrate und Salicylate durch dieses Lösungsmittel, je nach der Natur des basischen Komponenten, im Betrage von 0—100% solvolytisch zerlegt werden. Im Zusammenhang mit dem Auftreten der polymeren Salzmolekeln in Essigsäurelösungen wird man für die grösseren Konzentrationen der zur Solvolyse neigenden Salze neben der Solvolyse auch noch eine Polymerie der

Zusammenstellung der solvolytisch zersetzten Salze in Eisessig.

Salze	Solvolysegrad α bei $v = 10$ l	Solvolysegrad α bei $v = 20$ l	Solvolysekonstante $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$
Anilinpikrat	23%	32%	0·0080
Piperidinpikrat	5%	19%	0·0027
Triamylaminpikrat	0–1%	10%	0·0023
Tetrapropylammoniumpikrat (assoz.)	$x = 1·59$	$x = 1·19$	—
Anilinsalicylat	66%	75%	0·12
p-Toluidinsalicylat	79%	82%	0·20
Na-Salicylat	$\leqslant$100%	$\leqslant$100%	—
Natriumpikrat	100%	100%	—

nichtsolvolysierten Molekeln als wahrscheinlich in Betracht ziehen müssen. Die Essigsäure besitzt also die Fähigkeit, 1. in hohem Masse solvolysierend zu wirken, 2. im hohen Grade polymere Molekeln in Lösung zu erhalten, und dementsprechend 3. nur in geringem Betrage die elektrolytische Dissoziation einzuleiten.

II. Diphenylamin $(C_6H_5)_2NH$ als Lösungsmittel.

Im Gegensatz zu den sauren Lösungsmitteln mit Hydroxylgruppen, Essigsäure CH_3COOH und Phenol C_6H_5OH, stellt Diphenylamin ein basisches sauerstofffreies Medium dar. Sind die anderen im freien Zustande als assoziiert anzusehen, so bildet das Diphenylamin normale, nichtassoziierte Molekeln. Solches ergibt sich aus dem Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie $\frac{d(\gamma \cdot V^{2/3})}{dt} = 2·57$ (Dutoit und Friderich) bzw. $= 2·52$ (berechnet von P. Walden und Swinne); die normale Molekulargrösse resultiert aber auch aus der Regel Waldens beim Schmelzpunkt, wonach

$$\frac{\text{Molekulargewicht} \times \text{Schmelzwärme}}{\text{absolute Schmelztemperatur}} = 13·5$$

sein sollte, während experimentell $\frac{169 \times 26·3}{326} = 13·6$ gefunden worden ist; auch nach G. Tammann (1913) sind die Molekeln des Diphenylamins beim Schmelzpunkt monomolekular.

Unser Präparat wurde aus einer grösseren Probe bei der Destillation im Vakuum herausfraktioniert und besass den Schmelzpunkt 53·5°. Als Dichte haben wir den von Block[1]) ermittelten Wert

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 78, 406 (1912).

$v_{53 \cdot 1} = 0{\cdot}9649$ genommen, während für die kryoskopische Konstante der von Bruni[1]) bevorzugte Wert gewählt wurde, also $K = 86$.

Als Lösungsmittel wird Diphenylamin in seinem Verhalten den Kohlenwasserstoffen sich nähern, da es selbst nicht assoziiert ist, nur äusserst schwach ausgeprägte Baseneigenschaften besitzt und — als phenylsubstituiertes Anilin — nur eine kleine Dielektrizitätskonstante, $E \sim 4$, haben dürfte. Es wird demnach zur Gruppe der äusserst wenig ionisierenden Lösungsmittel gehören und alle solchen Medien eigene Eigenschaften zeigen, d. h. Polymerie für die starken binären Salze und Solvolyse für die Salze schwacher Basen bzw. Säuren. Um diese Voraussetzungen zu prüfen, sind die nachstehenden kryoskopischen Messungen unternommen worden.

Es sei erwähnt, dass in der Literatur bereits eine Untersuchung von Tinkler[2]) vorliegt, welcher für die Jodide von Methylpyridin, Methylchinolin und -akridin starke Polymerie nachweisen konnte.

A. Polymerie.

Tetraäthylammoniumjodid $N(C_2H_5)_4J$. $M = 257$.

In Diphenylamin.

	p	v	Δt^0	M gef.	x (Assoz.)
I.	0·98	25·3	0·126	671	2·61
	2·09	11·6	0·201	894	3·48
	3·29	7·35	0·263	1076	4·22

Löst sich langsam auf; die Lösung ist schwach gelblich gefärbt.

	p	v	Δt^0	M gef.	x (Assoz.)
II.	0·652	38·0	0·100	557	2·17
	0·842	29·9	0·123	621	2·41
	1·250	19·8	0·140	768	3·0

Tetrapropylammoniumjodid $N(C_3H_7)_4J$. $M = 313$.

p	v	Δt^0	M gef.	x (Assoz.)
0·86	35·1	0·136	544	1·77
0·98	30·8	0·155	545	1·77
1·28	23·6	0·179	615	1·97
1·44	21·0	0·191	647	2·07
2·865	10·5	0·223	1104	3·5

Löst sich langsam; die Lösung ist schwach gelb gefärbt.

---

[1]) Landolt-Börnsteins Tabellen 1912, S. 794.

[2]) Journ. Chem. Soc. 95, 923 1909).

Zusammenstellung der solvolytisch zersetzten Salze in Eisessig.

Salze	Solvolysegrad α bei $v = 10$ l	Solvolysegrad α bei $v = 20$ l	Solvolysekonstante $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$
Anilinpikrat	23%	32%	0.0080
Piperidinpikrat	5%	19%	0.0027
Triamylaminpikrat	0—1%	10%	0.0023
Tetrapropylammoniumpikrat (assoz.)	$x = 1.59$	$x = 1.19$	—
Anilinsalicylat	66%	75%	0.12
p-Toluidinsalicylat	79%	82%	0.20
Na-Salicylat	$\leqslant 100\%$	$\leqslant 100\%$	—
Natriumpikrat	100%	100%	—

nichtsolvolysierten Molekeln als wahrscheinlich in Betracht ziehen müssen. Die Essigsäure besitzt also die Fähigkeit, 1. in hohem Masse solvolysierend zu wirken, 2. im hohen Grade polymere Molekeln in Lösung zu erhalten, und dementsprechend 3. nur in geringem Betrage die elektrolytische Dissoziation einzuleiten.

II. Diphenylamin $(C_6H_5)_2NH$ als Lösungsmittel.

Im Gegensatz zu den sauren Lösungsmitteln mit Hydroxylgruppen, Essigsäure CH_3COOH und Phenol C_6H_5OH, stellt Diphenylamin ein basisches sauerstofffreies Medium dar. Sind die anderen im freien Zustande als assoziiert anzusehen, so bildet das Diphenylamin normale, nichtassoziierte Molekeln. Solches ergibt sich aus dem Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie $\frac{d(\gamma \cdot V^{2/3})}{dt} = 2.57$ (Dutoit und Friderich) bzw. $= 2.52$ (berechnet von P. Walden und Swinne); die normale Molekulargrösse resultiert aber auch aus der Regel Waldens beim Schmelzpunkt, wonach

$$\frac{\text{Molekulargewicht} \times \text{Schmelzwärme}}{\text{absolute Schmelztemperatur}} = 13.5$$

sein sollte, während experimentell $\frac{169 \times 26.3}{326} = 13.6$ gefunden worden ist; auch nach G. Tammann (1913) sind die Molekeln des Diphenylamins beim Schmelzpunkt monomolekular.

Unser Präparat wurde aus einer grösseren Probe bei der Destillation im Vakuum herausfraktioniert und besass den Schmelzpunkt 53.5°. Als Dichte haben wir den von Block[1]) ermittelten Wert

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 78, 406 (1912).

$v_{53\cdot1} = 0\cdot9649$ genommen, während für die kryoskopische Konstante der von Bruni[1]) bevorzugte Wert gewählt wurde, also $K = 86$.

Als Lösungsmittel wird Diphenylamin in seinem Verhalten den Kohlenwasserstoffen sich nähern, da es selbst nicht assoziiert ist, nur äusserst schwach ausgeprägte Baseneigenschaften besitzt und — als phenylsubstituiertes Anilin — nur eine kleine Dielektrizitätskonstante, $E \sim 4$, haben dürfte. Es wird demnach zur Gruppe der äusserst wenig ionisierenden Lösungsmittel gehören und alle solchen Medien eigene Eigenschaften zeigen, d. h. Polymerie für die starken binären Salze und Solvolyse für die Salze schwacher Basen bzw. Säuren. Um diese Voraussetzungen zu prüfen, sind die nachstehenden kryoskopischen Messungen unternommen worden.

Es sei erwähnt, dass in der Literatur bereits eine Untersuchung von Tinkler[2]) vorliegt, welcher für die Jodide von Methylpyridin, Methylchinolin und -akridin starke Polymerie nachweisen konnte.

A. Polymerie.

Tetraäthylammoniumjodid $N(C_2H_5)_4J$. $M = 257$.

In Diphenylamin.

	p	v	Δt^0	M gef.	x (Assoz.)
I.	0·98	25·3	0·126	671	2·61
	2·09	11·6	0·201	894	3·48
	3·29	7·35	0·263	1076	4·22

Löst sich langsam auf; die Lösung ist schwach gelblich gefärbt.

	p	v	Δt^0	M gef.	x (Assoz.)
II.	0·652	38·0	0·100	557	2·17
	0·842	29·9	0·123	621	2·41
	1·250	19·8	0·140	768	3·0

Tetrapropylammoniumjodid $N(C_3H_7)_4J$. $M = 313$.

p	v	Δt^0	M gef.	x (Assoz.)
0·86	35·1	0·136	544	1·77
0·98	30·8	0·155	545	1·77
1·28	23·6	0·179	615	1·97
1·44	21·0	0·191	647	2·07
2·865	10·5	0·223	1104	3·5

Löst sich langsam; die Lösung ist schwach gelb gefärbt.

---

[1]) Landolt-Börnsteins Tabellen 1912, S. 794.

[2]) Journ. Chem. Soc. 95, 923 1909).

Tetraamylammoniumjodid $N(C_5H_{11})_4J$. $M = 425$.

p	v	Δt^0	M gef.	x (Assoz.)
0·40	125	0·078	443	1·04
0·58	70·7	0·105	477	1·12
0·83	50	0·131	546	1·29
1·08	38	0·153	609	1·43
1·20	34	0·163	639	1·50

Farblose Lösung.

Tetraäthylammoniumchlorid $N(C_2H_5)_4Cl$. $M = 165·5$.

p	v	Δt^0	M gef.	x (Assoz.)
0·331	48·2	0·079	*361	2·18
0·687	23·2	0·137	437	2·64
0·974	16·9	0·167	486	2·94
1·212	13·2	0·194	533	3·22

Das Salz löst sich langsam auf.

Das Ergebnis lautet, dass alle tetraalkylierten typischen Ammoniumsalze in Diphenylaminlösungen weitgehend assoziiert sind. Ziehen wir zum Vergleich die verschiedenen Jodide heran, so sehen wir, dass der Assoziationsgrad x um so grösser ist, je weniger Kohlenstoffatome der Alkylrest enthält, und zwar fällt der Assoziationsgrad in der Reihenfolge:

Äthyl > Propyl > Amyl.

Betrachten wir die Wirkung der Anionen so erkennen wir, dass die Anwesenheit des Jodions die Polymerie der Molekel mehr begünstigt als diejenige des Chlorions, also:

Jod > Chlor.

	Assoziationsgrade x bei	
	$v = 10$ l	$v = 20$ l
$N(C_2H_5)_4J$.	3·9	3·0
$N(C_3H_7)_4J$.	3·6	2·2
$N(C_5H_{11})_4J$.	—	> 2
$N(C_2H_5)_4Cl$.	3·5	2·5

B. Solvolyse.

Zwecks Prüfung der solvolytischen Dissoziation in Diphenylaminlösungen haben wir 10 Pikrate und 1 Salicylat der kryoskopischen Messung unterworfen. Hierbei wurde erstrebt, auch den Einfluss der Stärke der mit Pikrinsäure verbundenen Base aufzuklären. Die Bedeutung der Zeichen ist dieselbe wie vorher.

Dimethylpyronpikrat. $M = 353$. In Diphenylamin.

	p	v	Δt^0	M gef.	i	$K = \frac{(i-1)^2}{(2-i)v}$
I.	0·61	55·8	0·299	175·8	2·01	—
	1·42	24·0	0·646	188·4	1·89	0·18
	2·35	14·5	1·036	195·5	1·81	0·24
	2·89	11·8	1·253	198·5	1·78	0·23
	3·59	9·5	1·518	203·5	1·73	0·21
						im Mittel 0·22

Die Dissoziationskonstante K kommt derjenigen für die starken binären Salze in wässeriger Lösung — bei deren Ionenspaltung — gleich.

Verdünntere Lösungen.

	p	v	Δt^0	M gef.	i
II.	0·13	262	0·073	148·7	2·37
	0·25	136	0·134	157·7	2·24
	0·38	90	0·204	162·2	2·18
	0·61	55·8	0·305	171·6	2·06
	0·76	44·8	0·371	176·4	2·00

Die Lösungen sind im flüssigen Zustande tiefbraun gefärbt, im erkalteten festen — gelb.

Anilinpikrat $C_6H_2(NO_2)_3OH \,.\, NH_2C_6H_5$. $M = 322$.

	p	v	Δt^0	M gef.	i	K
I.	0·12	259	0·080	135	2·39	—
II.	0·12	259	0·077	136·4	2·36	—
III.	0·16	194	0·102	133	2·43	—
IV.	0·198	157	0·119	142	2·27	—
III.	0·21	148	0·131	138·4	2·33	—
I.	0·25	124	0·146	147	2·19	—
III.	0·32	97	0·185	148·7	1·17	—
IV.	0·325	95·7	0·189	148	2·17	—
II.	0·42	74	0·235	154·4	2·10	—
III.	0·43	72	0·237	155	2·08	—
IV.	0·483	64·4	0·259	156·7	2·06	—
I.	0·55	56·5	0·300	158·3	2·03	—
IV.	0·59	52·7	0·318	159·8	2·02	—
IV.	0·785	39·6	0·399	181·6	1·77	0·066

Die Lösung ist dunkelbraun, im erstarrten Zustande gelb; schwer löslich.

Beide Pikrate sind weitestgehend solvolytisch dissoziiert, und zwar das Dimethylpyronpikrat bei etwa $v = 45$ l bereits zu 100%, das Anilinpikrat bei etwa $v = 50$ l ebenfalls zu 100%. Dann fällt aber noch das starke Ansteigen der i-Werte über die normale Grösse $i = 2$

auf, indem *i* bis zu 2·4 hinaufstrebt. Es tritt hier gleichsam noch eine Über- oder Ultradissoziation zutage. Dieser Erscheinung gedenke ich eine besondere Betrachtung zu widmen, da in der Literatur mehrere Fälle ähnlicher Art gefunden werden können.

p-Toluidinpikrat. $M = 336$. In Diphenylamin.

p	v	Δt^0	M gef.	i
0·23	141	0·121	160·6	2·09
0·49	66	nicht mehr alles löslich.		

Methylanilinpikrat $C_6H_2(NO_2)_3OH \, . \, NH(CH_3)C_6H_5$. $M = 336$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	K
0·25	130	0·133	161·6	2·09	—
0·50	65	0·240	179	1·88	0·099
0·73	44·4	0·334	188	1·79	0·066
					im Mittel 0·083

Dimethylanilinpikrat $C_6H_2(NO_2)_3OH \, . \, C_6H_5N(CH_3)_2$. $M = 350$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	K
0·42	80·4	0·170	213	1·64	0·014
0·59	64	0·218	232	1·51	0·0083
0·73	46	0·263	240	1·46	0·0085
					im Mittel 0·010

Alle drei Lösungen sind dunkelbraun gefärbt.

s-Collidinpikrat $C_6H_2(NO_2)_3OH \, . \, C_5H_2(CH_3)_3N$. $M = 350$.
In Diphenylamin.

	p	v	Δt^0	M gef.	i	x (Assoz.)	$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$
I.	0·244	138	0·070	300	1·17	—	0·00025
II.	0·482	70	0·133	310·4	1·13	—	0·00028
I.	0·722	47	0·194	320	1·09	—	0·00019
II.	0·913	37	0·249	315·3	1·11	—	0·00037
II.	1·510	22·4	0·374	347·3	1·01	∼1·0	—
II.	2·336	14·4	0·542	368·1	—	1·05	—
							im Mittel 0·00027

Pyridinpikrat $C_6H_2(NO_2)_3OH \, . \, NC_5H_5$. $M = 308$.

	p	v	Δt^0	M gef.	i	K
I.	0·304	97·8	0·111	241·6	1·28	0·0011
II.	0·359	82·8	0·123	250·3	1·23	0·00083
II.	0·817	36·4	0·267	262·5	1·17	0·00098
I.	0·837	35·5	0·269	267·4	1·15	0·00074
I.	1·166	25·5	0·364	275·1	1·12	0·00064
						im Mittel 0·00086

Beide Lösungen waren kirschrot gefärbt.

Piperidinpikrat $C_6H_2(NO_2)_3OH \,.\, NC_5H_{11}$. $M = 314$.

	p	v	Δt^0	M gef.	
I.	0·074	410	0·020	316·8	
I.	0·132	230	0·036	315·5	
II.	0·37	81·9	0·102	314·6	$i \sim x \sim 1$
II.	0·61	50	0·171	309·0	
II.	1·08	28	0·291	320·2	

Die Lösung ist bei den ersten Proben hellgelb, nachher bräunlich.

Triamylaminpikrat $C_6H_2(NO_2)_3OH \,.\, N(C_5H_{11})_3$. $M = 456$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	x (Assoz.)
0·48	92	0·090	456·2	$i = x = 1$	—
0·69	64	0·125	476·5	—	1·05
0·86	51	0·152	487	—	1·07
1·16	38	0·205	489	—	1·07

Die Lösung ist hellgelb gefärbt.

Tetrapropylammoniumpikrat $C_6H_2(NO_2)_3O \,.\, N(C_3H_7)_4$.
$M = 414$.

	p	v	Δt^0	M gef.	i	x (Assoz.)
I.	0·50	80	0·101	423	—	1·02
II.	0·51	78·3	0·103	428	—	1·03
II.	0·65	61·5	0·128	440	—	1·06
II.	0·85	47	0·159	459	—	1·11
I.	0·86	46·5	0·163	456	—	1·10
I.	1·05	38	0·188	479	—	1·16

Die Lösung ist gelb gefärbt.

Anilinsalicylat $C_6H_4(OH)COOH \,.\, NH_2C_6H_5$. $M = 231$.
In Diphenylamin.

p	v	Δt^0	M gef.	i	K
0·19	117	0·145	114·4	2·02	—
0·35	63·7	0·257	117·7	1·96	0·36
0·88	25·33	0·592	126·5	1·83	0·16
					im Mittel 0·26

Wiederum finden wir in der Gruppe der Pikrate organischer Basen alle Abstufungen der Solvolyse vertreten. Beginnend mit Dimethylpyronpikrat als dem stärksten Solvolyten ($K = 0·22$), gelangen wir zum Collidinpikrat ($K = 0·00027$), von da zu Pikraten, die im Bereich der kryoskopisch zugänglichen Verdünnungen keine messbare Solvolyse, hingegen eine messbare Polymerie aufweisen.

Solvolyse in Diphenylaminlösungen.

Salze	Solvolysegrad α bei $v = 10$ l	$v = 20$ l	Solvolysekonstante $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$
Dimethylpyronpikrat	74%	86%	0·22
Anilinpikrat	weitgehend		—
p-Toluidinpikrat	weitgehend		—
Methylanilinpikrat	—	($v = 50$) 86%	0·083
Dimethylanilinpikrat	—	($v = 50$) 47%	0·010
Pyridinpikrat	—	10%	0·00086
s-Collidinpikrat	assoziiert	$x = i = 1$	0·00027
Piperidinpikrat	„	—	—
Triamylaminpikrat	„	—	—
Tetrapropylammoniumpikrat	„	$x > 1$	—
Anilinsalicylat	—	> 80%	0·26

III. Phenol C_6H_5OH als Lösungsmittel.

In Phenol als Solvens für kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen sind bisher nur wenige binäre Salze gemessen worden. Wir verweisen auf Riesenfeld[1]), welcher Jodkalium untersuchte und $i = 1$ fand, C. Hartung[2]), welcher für $N(CH_3)_4J$ die i-Werte $= 1·48—1·08$, für $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ dagegen $x = 1—1·3$ und für $(CH_3)_2NH \cdot HCl$ die Werte $i = 1—1·18$ ermittelte. Hantzsch und Hofmann[3]) untersuchten das Jodid und Rhodanid des substituierten Acridoniums, wobei $i = 1·10—0·91$ sich ergab.

Gleichzeitig fand Hartung an dem Natriumacetat (schon bei $v = 42$) i-Werte, welche durch ihre Höhe auffallen, und zwar $i = 1·75$, während das Rubidiumsalz des Oximidodiketohydrindens sogar $i = 1·80$ (bei $v = 118$) aufwies. Bedenken wir nun, dass die Dielektrizitätskonstante des Phenols bei 48° nach Drude $E = 9·7$ ist, so muss das Phenol zu den schlechten Ionisierungsmitteln gezählt werden. Die hohen i-Werte können dann keinesfalls auf Rechnung der elektrolytischen, wohl aber der solvolytischen Dissoziation gesetzt werden. Die Solvolyse (Phenolyse) wird bei allen schwächeren salzartigen Elektrolyten zu suchen sein. Starke binäre Salze als Elektrolyte werden

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 350 (1902).
[2]) Diss. 1910.
[3]) Berl. Ber. **44**, 1782 (1911).

nur zu einem geringen Grade in Phenollösungen in Ionen zerfallen sein. Da nun andererseits Phenol als ein hydroxylhaltiges Lösungsmittel stark aufspaltend, depolymerisierend wirkt, so werden die assoziierten Salzmolekeln in Phenollösungen einen erheblich verringerten Polymeriegrad bzw. dem normalen Molekulargewicht sich nähernden Wert annehmen. Die geringe Ionenspaltung (mit $i > 1$) einerseits und die schwache Polymerisation der Salzmolekeln ($i < 1$) andererseits können sich kompensieren und den Eindruck der normalen Molekulargrösse solcher gelöster starker binärer Salze hervorrufen.

Bei unseren Messungen hatten wir besonders im Auge, 1. den Assoziationszustand typischer Salze und 2. den Solvolysegrad und die Solvolysationskonstante schwacher Salze zu ermitteln.

Als Wert der kryoskopischen Konstante wählten wir $K = 74$[1]. Der Schmelzpunkt unseres synthetischen Phenols (Kahlbaum) betrug 40·65°; als Dichte für die Umrechnungen auf die Verdünnungen haben wir die Werte von Thole[2], $d_{45} = 1{\cdot}053$, sowie von Block[3], $d_{39{\cdot}9} = 1{\cdot}059$, angenommen.

A. Polymerie.

Es sollte in möglichst umfassender Weise experimentell geprüft wurden, ob eine Polymerie der typischen Salze und in welchem Betrage sie vorhanden ist; dann auch, welchen Einfluss die Konstitution des Salzes, d. h. die Zusammensetzung des Kations und Anions, auf den Grad der Polymerie der Molekeln ausübt. Infolgedessen werden zahlreiche Ammoniumsalze von verschiedenem Typus der Untersuchung unterworfen.

Tetramethylammoniumjodid $N(CH_3)_4J$. $M = 201$. In Phenol.

p	v	Δt^0	M gef.	i	x (Assoz.)
0·398	47·7	0·142	207·8	—	1·03
0·905	20·9	0·299	229·6	—	1·14
1·420	13·4	0·449	233·9	—	1·16
2·567	7·4	0·768	246·7	—	1·23

Die Lösung ist hellbraun gefärbt.

---

[1]) S. a. Scheurer, Zeitschr. f. physik. Chemie 72, 523 (1910).
[2]) Journ. Chem. Soc. 97, 2596 (1911).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 78, 408 (1912).

Tetramethylammoniumnitrat $N(CH_3)_4NO_3$. $M = 136$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	x (Assoz.)
0·252	52·3	0·138	135·1	—	$i \sim x \sim 1$
0·768	16·8	0·378	150·4	—	1·10
1·08	11·7	0·521	156·9	—	1·15
1·455	8·8	0·683	157·7	—	1·16
1·692	7·6	0·780	160·6	—	1·19

Tetramethylammoniumrhodanid $N(CH_3)_4CNS$. $M = 132$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	x (Assoz.)
0·172	73·3	0·100	128·0	1·03	—
0·312	40	0·185	128·7	—	1·02
0·520	24	0·292	131·9	1·0	1·0
0·889	14	0·459	143·3	—	1·08
1·117	11	0·571	144·8	—	1·09

Tetraäthylammoniumchlorid $N(C_2H_5)_4Cl$. $M = 165·5$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	x (Assoz.)
0·368	42·3	0·166	164·0	—	$i \sim x \sim 1$
0·744	21	0·326	168·9	—	1·02
1·223	13	0·505	179·2	—	1·08
1·736	9·2	0·699	183·8	—	1·11

Tetraäthylammoniumjodid $N(C_2H_5)_4J$. $M = 257$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	x (Assoz.)
0·982	24·7	0·257	282·8	—	1·10
2·059	11·8	0·494	308·4	—	1·20
2·687	9·03	0·635	313	—	1·22
3·270	7·4	0·767	316·8	—	1·23

Die Lösung ist hellbraun gefärbt.

Tetrapropylammoniumjodid $N(C_3H_7)_4J$. $M = 313$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	x (Assoz.)
0·378	78	0·095	295	1·06	—
0·858	34·4	0·205	309·6	1·01	—
1·382	21·4	0·315	324·6	—	1·04
1·826	16·2	0·407	332·0	—	1·06
2·469	12	0·529	345·4	—	1·20

Tetraamylammoniumjodid $N(C_5H_{11})_4J$. $M = 425$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	x (Assoz.)
0·495	81	0·104	343	1·24	—
1·166	34·4	0·207	396	1·07	—
2·574	15·6	0·435	438	—	1·03
4·429	9·06	0·693	473	—	1·11

Sämtliche Jodidlösungen sind schwach bräunlich gefärbt.

Tribenzylmethylammoniumjodid $(C_7H_7)_3CH_3NJ$. $M = 429$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	x (Assoz.)
0·977	42·9	0·183	395	—	1·08
1·38	29·3	0·268	382(?)	—	1·12(?)
2·214	12·7	0·430	430	—	1·0

Methylphenylbenzylallylammoniumjodid
$CH_3(C_6H_5)(C_7H_7)(C_3H_5)NJ$. $M = 365$.

Wedekinds spaltbares Salz des asymmetrischen Stickstoffs.

p	v	Δt^0	M gef.	i	x (Assoz.)
0·64	53·7	0·138	343	—	1·06
1·076	33·2	0·224	356	—	1·02
1·495	23	0·307	360	—	1·01

Triphenylamylphosphoniumjodid $(C_6H_5)_3C_5H_{11}PJ$. $M = 460$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	x (Assoz.)
1·594	27·4	0·294	404	—	1·14
2·338	18·6	0·418	413	—	1·11
3·070	14·1	0·529	429	—	1·07
4·273	10·2	0·709	446	—	1·03

Methylphenyldibenzylammoniumbromid
$(CH_3)C_6H_5(C_7H_7)_2NBr$. $M = 368$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	x (Assoz.)
1·303	26·8	0·311	310	—	1·19
2·203	15·7	0·492	327	—	1·12
3·187	10·9	0·713	331	—	1·11

Triäthylammoniumchlorid $N(C_2H_5)_3HCl$. $M = 137·5$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	x (Assoz.)
0·259	51	0·149	128·2	1·07	—
0·367	35	0·205	132·6	1·04	—
0·893	14·6	0·481	137·4	—	$i \sim x \sim 1$
1·264	10·6	0·671	139·4	—	1·01
1·48	8·8	0·778	140·7	—	1·03

Diäthylammoniumchlorid $N(C_2H_5)_2H_2Cl$. $M = 109·5$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	x (Assoz.)
0·532	19·5	0·331	118·9	—	1·09
0·850	12·9	0·526	119·7	—	1·096
1·108	9·4	0·681	120·6	—	1·10
1·623	6·8	0·922	122·6	—	1·12

Monoäthylammoniumchlorid $N(C_2H_5)H_3Cl$. $M = 81.5$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	x (Assoz.)
0·181	43	0·160	81·2	—	$i \sim x \sim 1$
0·327	23·3	0·310	84·9	—	1·04
0·526	14·5	0·450	86·5	—	1·06
0·561 kontr.	13·8	0·478	86·9	—	1·07
0·759 „	11	0·634	88·6	—	1·09
0·940	8·2	0·766	90·8	—	1·11

Tetrasubstituierte Ammoniumsalze.

	Assoziationsgrade x bei $v = 10$ l	$v = 20$ l	
I. $N(CH_3)_4J$	1·19	1·14	Assoziation (Polymerie)
$N(CH_3)_4NO_3$	1·15	1·08	
$N(CH_3)_4CNS$	1·10	1·03	
II. $N(C_2H_5)_4J$	1·20	1·13	
III. $N(C_3H_7)_4J$	1·15	1·04	
IV. $N(C_5H_{11})_4J$	1·10	0·95	
II. $N(C_2H_5)_4Cl$	1·09	1·03	
V. $N(C_7H_7)_3CH_3J$	—	$i = 1·02$	Dissoziation
VI. $N(CH_3)C_6H_5(C_7H_7)C_3H_5J$	—	$i = \leqslant 1·0$	
VII. $N(C_7H_7)_2C_6H_5(CH_3)Br$	$i = 1·10$	$i = 1·15$	
VIII. $P(C_6H_5)_3C_5H_{11}J$	$i = 1·03$	$i = 1·12$	

Änderung des Assoziationsgrades x von tetra- zu tri-, di- und monoalkylierten Ammoniumsalzen.

	Assoziationsgrade x bei $v = 10$ l	$v = 20$ l	
Tetra-: $N(C_2H_5)_4 \cdot Cl$	1·09	1·03	Assoziation (Polymerie)
Tri-: $N(C_2H_5)_3 \cdot HCl$	1·02	1	
Di-: $N(C_2H_5)_2H \cdot HCl$	1·10	1·08	
Mono-: $N(C_2H_5)H_2 \cdot HCl$	1·08	1·05	

Bei den tetraalkylierten Jodiden nimmt im allgemeinen der Grad der Assoziation ab mit zunehmender Kohlenstoffzahl der Alkyle, also

Tetramethyl-> Tetraäthyl-> Tetrapropyl-> Tetraamyl-Salz.

Die symmetrischen tetrasubstituierten Salze unterscheiden sich jedoch wesentlich von den unsymmetrischen (V.—VIII.), indem die letzteren nicht mehr assoziierte Molekeln (bei $v = 10$) bilden, sondern eine

Dissoziation aufweisen: $i > 1$. Es wird hier teilweise eine Ionenspaltung, teilweise jedoch eine Solvolyse die Ursache für die hohen i-Werte (Fall VII. und VIII.) sein.

Ebenso sind durchweg assoziiert die mono-, di- und trialkylierten Ammoniumsalze, wobei, das gleiche Anion vorausgesetzt, mono-, di- und tetraalkylierte Salze nahezu die gleiche, das trialkylierte Salz eine etwas geringere Molekularassoziation aufweist.

Was nun den Einfluss des Anions bei gleichbleibendem Kation betrifft, so steigt die Polymerie (vgl. die Salze unter I.) von Rhodanid zu Nitrat zu Jodid, also

$$CNS' < NO_3' < J'.$$

Wenn man den Typus II. betrachtet, so erkennt man, dass von den Halogenen das Jodion mehr polymerisierend wirkt als das Chlorion, also

$$J' > Cl'.$$

B. Solvolyse.

Zur Prüfung auf die solvolytische Dissoziation haben wir Pikrate und Salicylate herangezogen. Die solvolytische Konstante ist gleich $K = \frac{(i-1)^2}{(2-i)v}$. In einzelnen Fällen ist die Solvolyse nahezu vollständig, also i nähert sich 2·0. Unsere Gleichung geht dann über in $K = \frac{1}{(2-i)v}$, und wir können dann $(2-i)v = \frac{1}{K} =$ konst. setzen.

Dimethylpyronpikrat $C_6H_2(NO_2)_3OH \,.\, C_5H_2O_2(CH_3)_2$.
$M = 353$. In Phenol.

p	v	Δt^0	M gef.	i	$v(2-i) =$ konst.
0·568	65·4	0·240	175	2·02	—
1·348	24·7	0·565	177	1·99	0·25
2·351	14·2	0·934	179	1·98	0·28
					$K \sim 4$

Dieses Salz erscheint demnach gänzlich dissoziiert; da hier eine so weitgehende Ionenspaltung ausgeschlossen ist, so handelt es sich nur um eine solvolytische Spaltung nach der Gleichung

$$C_6H_2(NO_2)_3OH \,.\, C_5H_2O_2(CH_3)_2 \rightarrow C_6H_2(NO_2)_3OH + C_5H_2O_2(CH_3)_2$$

1 Mol. Salz $\rightarrow$ 1 Mol. Pikrinsäure + 1 Mol. Dimethylpyron.

Anilinpikrat $C_6H_2(NO_2)_3OH \,.\, NH_2C_6H_5$. $M = 322$.

p	v	$\varDelta t^0$	M gef.	i	$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = \frac{(i-1)^2}{(2-i)v}$
0·329	92	0·135	181	1·77	0·028
0·518	58·5	0·207	185	1·74	0·036
0·756	40·2	0·293	189	1·70	0·040
1·490	20·4	0·507	218	1·50	0·025
					im Mittel 0·032

Die Lösung ist gelb gefärbt mit einem Stich in Orange.

Auch hier liegt eine weitgehende Solvolyse vor, und zwar bereits bei $v = 20$ l zu 50%.

Methylanilinpikrat $C_6H_2(NO_2)_3OH \,.\, NH(CH_3) \,.\, C_6H_5$. $M = 336$.

p	v	$\varDelta t^0$	M gef.	i	$K = \frac{(i-1)^2}{(2-1)v}$
0·427	73·6	0·132	239	1·40	0·0036
0·901	35·3	0·257	259·5	1·27	0·0028
1·440	22·1	0·389	274	1·23	0·0030
2·046	15·5	0·531	282	1·19	0·0020
					im Mittel 0·0031

Die Lösung ist hellorange gefärbt.

Isomer mit dem Methylanilinsalz ist das Pikrat des p-Toluidins.

p-Toluidinpikrat $C_6H_2(NO_2)_3OH \,.\, NH_2 \,.\, C_6H_4CH_3$. $M = 336$.

p	v	$\varDelta t^0$	M gef.	i	K
0·396	80	0·134	218·5	1·55	0·0084
0·845	37·8	0·268	233	1·38	0·0060
1·291	25	0·391	246	1·36	0·0081
1·752	18·1	0·503	258	1·30	0·0071
					$K = 0·0074$

Das Toluidinpikrat ist also stärker solvolysiert als das isomere Methylanilinpikrat.

Dimethylanilinpikrat $C_6H_2(NO_2)_3OH \,.\, N(CH_3)_2 \,.\, C_6H_5$. $M = 350$.

p	v	$\varDelta t^0$	M gef.	i	K
0·335	100	0·084	296	1·18	0·00039
0·861	38·4	0·206	309	1·13	0·00050
1·20	27·6	0·286	315	1·11	0·00049
1·891	17·5	0·427	328	1·07	0·00030
2·314	14·3	0·512	334·5	1·05	—
					$K = 0·00042$

Piperidinpikrat $C_6H_2(NO_2)_3OH \,.\, C_5H_{11}N$. $M = 314$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	x	K
0·454	66·8	0·122	275·5	1·14	—	0·00034
1·198	24·7	0·304	292	1·07	—	0·00021
1·793	16·7	0·432	305	1·03	—	—
2·160	13·7	0·516	310	1·01	∼1·0	assoziiert
3·187	9·5	0·728	324	—	1·03	

s-Collidinpikrat $C_6H_2(NO_2)_3OH \,.\, NC_5H_2(CH_3)_3$. $M = 350$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	x	K
0·601	55·5	0·145	306	1·14	—	0·00041
1·063	31·2	0·247	317	1·10	—	0·00036
1·888	17·5	0·433	323	1·08	—	0·00039
2·578	12·9	0·574	332·5	1·05	—	0·00020
3·440	9·7	0·759	335·5	1·04	—	—
						$K = 0·00034$

Beim Piperidinpikrat tritt neben der Solvolyse noch ein anderes Phänomen zutage, indem im Verdünnungsgebiet $v = 10$ l die Polymerie der Salzmolekeln mit ins Spiel tritt; bei $v > 10$ waltet die Dissoziation (solvolytische und elektrolytische) vor, während bei $v < 10$ die Polymerie den Vorrang übernimmt. Ähnlich dürften die Verhältnisse bei dem folgenden Salz, dem Triamylaminpikrat, liegen.

Triamylaminpikrat $C_6H_2(NO_2)_3OH \,.\, N(C_5H_{11})_3$. $M = 456$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	K
0·562	76·7	0·106	396	1·15	0·00034
1·371	31·5	0·240	423	1·08	0·00022
2·580	16·8	0·432	443	1·03	—
3·650	11·8	0·604	444	1·03	—

Daran schliessen wir das Salz einer tetraalkylierten Ammoniumbase.

Tetrapropylammoniumpikrat $C_6H_2(NO_2)_3O \,.\, N(C_3H_7)_4$.
$M = 414$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	K
0·625	63·7	0·136	340	1·22	0·00097
1·596	24·5	0·316	374	1·11	0·00055
2·211	17·7	0·435	376	1·10	0·00063
3·10	12·6	0·594	386	1·07	0·00042
					($K = 0·00064$)

Anilinsalicylat $C_6H_4(OH)COOH \,.\, C_6H_5NH_2$. $M = 231$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	K
0·283	77	0·174	120	1·93	0·16
0·490	44·5	0·328	123·6	1·87	0·13
0·896	24·3	0·527	125·5	1·84	0·18
1·590	13·4	0·888	132	1·75	0·17
				im Mittel	0·16

Benzylaminsalicylat $C_6H_4(OH)COOH \,.\, C_7H_7NH_2$. $M = 245$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	K
0·385	60	0·129	220·8	1·11	0·00023
0·807	28·7	0·266	224·4	1·09	0·00031
1·233	18·8	0·400	228·4	1·07	0·00028
1·764	13·1	0·565	231·0	1·06	0·00029
				im Mittel	0·00028

Salicylsäure $C_6H_4(OH)COOH$. $M = 138$.

p	v	Δt^0	M gef.	
0·201	61	0·109	137	$i \sim x \sim 1$
0·501	26	0·280	138	
1·066	12	0·559	141	

Solvolyse in Phenollösungen.

Salze	Solvolysegrad bei $v = 10$ l	Solvolysegrad bei $v = 20$ l	Solvolysekonstante $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$
Dimethylpyronpikrat	97 %	99 %	4
Anilinpikrat	—	50 %	0·032
Methylanilinpikrat	—	22 %	0·0031
p-Toluidinpikrat	—	32 %	0·0074
Dimethylanilinpikrat	—	8 %	0·00042
s-Collidinpikrat	4	9 %	0·00034
Piperidinpikrat	assoziiert $x = 1·03$	5 %	0·0002
Triamylaminpikrat	2 %	4 %	0·0002
Tetrapropylammoniumpikrat	6 %	10 %	0·00064
Anilinsalicylat	72 %	80 %	0·16
Benzylaminsalicylat	5 %	7 %	0·00028

Nehmen wir die Verdünnung $v = 20$, so sehen wir, dass je nach dem Solvolyten bzw. der an die Pikrinsäure gebundenen Base die solvolytische Konstante von $K = 4$ bis auf $K = 0·0002$ sich erniedrigt,

also im Verhältnis von 20000 : 1 fällt, die Stärke der Base hat hierbei eine entscheidende Rolle. Vergleichen wir z. B. die beiden Salicylate miteinander:

	Anilinsalicylat	Benzylaminsalicylat
Solvolysekonstante in Phenol	0·16	0·00028
Dissoziationskonstante der Base in Wasser	5×10^{-10} (25°)	$3{\cdot}6 \times 10^{-5}$ (25°)

Je stärker die in den Solvolyten eingetretene Base ist, um so geringer ist die Solvolysekonstante.

Im nachstehenden sind einige frühere Messungen, von denen oben die Rede war, benutzt worden, um die Solvolysekonstanten zu berechnen und den in Eisessig, Diphenylamin und Phenol gefundenen Werten gegenüberzustellen. Es handelt sich hierbei um die folgenden Lösungsmittel, die gewöhnlich als indifferent und als Isolatoren bezeichnet werden:

Chlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Cyklohexan, Benzol, Naphtalin, Chloroform und Methylenchlorid.

Ihnen schliesse ich noch Äther an.

IV. In Chlorkohlenstoff[1]) CCl_4.

Ebullioskopisch. Konstante = 52·8. $t = 77°$.

1. Dimethylpyronpikrat. $M = 353$.

p	v	$\Delta t°$	M gef.	i	$(i-1)$	$K = \frac{(i-1)^2}{(2-i)v}$
0·23	105	0·061	202·2	1·74	0·74	0·020
0·50	48	0·119	223·1	1·58	0·58	0·016
0·88	27	0·183	251·7	1·40	0·40	0·010

im Mittel $K = 0{\cdot}015$

2. p-Toluidinsalicylat. $M = 245$.

p	v	$\Delta t°$	M gef.	i	$(i-1)$	$K = \frac{(i-1)^2}{(2-i)v}$
0·84	20	0·249	179	1·37	0·37	0·010
1·93	8·6	0·523	195	1·26	0·26	0·010
2·77	6	0·708	207	1·18	0·18	0·007

$K = 0{\cdot}009$

[1]) Die zur Berechnung der K-Werte erforderlichen Daten habe ich meinen früheren Veröffentlichungen (Bull. Acad. Soc., St.-Petersburg 233 [1915]) entnommen.

3. Anilinsalicylat. $M = 231$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	$(i-1)$	$K = \frac{(i-1)^2}{(2-i)v}$
0·30	52	0·073	172	1·34	0·34	0·0034
3·36	4·7	0·880	202	1·14	0·14	0·0048
4·56	3·4	1·164	207	1·11	0·11	0·0040
						$K = 0·0041$

V. In Schwefelkohlenstoff[1] CS_2.

Ebullioskopisch. Konstante = 23·7. $t = 45·6°$.

Anilinsalicylat. $M = 231$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	$(i-1)$	$K = \frac{(i-1)^2}{(2-i)v}$
I. 0·61	31	0·119	122·6	1·89	0·89	0·23
II. 0·62	30	0·121	121·4	1·91	0·91	0·30
II. 1·03	18	0·187	130·7	1·76	0·76	0·13
II. 1·30	14·5	0·229	134·7	1·72	0·72	0·13
						$K = 0·20$

VI. In Cyklohexan[1] C_6H_{12}.

Ebullioskopisch. Konstante = 27·5. $t = 80°$.

p-Toluidinsalicylat. $M = 245$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	$(i-1)$	$K = \frac{(i-1)^2}{(2-i)v}$
1·36	25	0·234	160	1·53	0·53	0·024
3·28	10	0·475	190	1·30	0·30	0·013
						$K \sim 0·018$

VII. In Benzollösungen[2].

A. Ebullioskopisch. Konstante = 27·6. $t \sim 80°$.

1. Dimethylpyronpikrat. $M = 353$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	$(i-1)$	K
1·97	22·1	0·247	212·7	1·66	0·66	0·058
4·01	10·8	0·488	219·2	1·61	0·61	0·089
6·12	7·1	0·697	234·2	1·51	0·51	0·075
8·16	5·3	0·862	252·7	1·40	0·40	0·050
						$K = 0·068$

---

[1] Die zur Berechnung der K-Werte erforderlichen Daten habe ich meinen früheren Veröffentlichungen (Bull. Acad. Soc., St.-Petersburg 233 [1915]) entnommen.

[2] Loc. cit. 1178ff. (1914).

2. *p*-Toluidinsalicylat. $M = 245$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	$(i-1)$	K
0·99	30·4	0·187	141·9	1·72	0·72	0·061
2·38	12·7	0·395	160·1	1·53	0·53	0·047
3·88	7·8	0·587	176·4	1·39	0·39	0·032
						$K = 0·047$

3. *p*-Toluidinchloracetat $CH_2ClCOOH \,.\, C_6H_4(CH_3)NH_2$.
$M = 201·6$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	$(i-1)$	K
0·46	53·9	0·107	111·3	1·81	0·81	0·064
1·05	23·6	0·223	125·7	1·60	0·60	0·038
1·65	15·0	0·328	134·1	1·50	0·50	0·033
						$K = 0·045$

B. Kryoskopisch. Konstante $= 50$. $t \sim 5·4^0$.

4. Dimethylpyronpikrat. $M = 353$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	$(i-1)$	K
0·44	90·7	0·113	195·6	1·81	0·81	0·037
0·80	50	0·191	207·2	1·70	0·70	0·033
1·19	33·5	0·269	221·2	1·60	0·60	0·027
						$K = 0·032$

5. *p*-Toluidinsalicylat. $M = 245$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	$(i-1)$	K
0·36	76·9	0·119	153·0	1·60	0·60	0·012
0·79	35·1	0·235	168·7	1·45	0·45	0·011
						$K = 0·012$

Solvolysationswärme in Benzollösungen.

Hier haben wir die Solvolysationskonstante bei zwei recht weit auseinanderliegenden Temperaturen ermitteln können, und zwar bei $t = 80^0$ und $5·4^0$.

Es bietet sich uns daher die Möglichkeit dar, die Solvolysationswärme zu berechnen, analog wie wir die Dissoziationswärme (Ionisationswärme) aus den Dissoziationskonstanten $K_0 = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ bei verschiedenen Temperaturen ermitteln. Hierzu benutzen wir dieselbe Gleichung

$$Q = \frac{1·985 \times 2·303 \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot \log \frac{K_2}{K_1}.$$

Für Dimethylpyronpikrat haben wir alsdann

$$Q_{solv.} = \frac{1·985 \times 2·303 \times 353 \times 278·4}{(80 - 5·4)} \cdot \log \frac{0·068}{0·032} = 1972 \text{ Kal.}$$

In ähnlicher Weise lässt sich die Solvolisationswärme für *p*-Toluidinsalicylat in Benzollösungen, für dasselbe Temperaturintervall (5·4° bis 80°), berechnen:

$$Q_{solv.} = \frac{1{\cdot}985 \times 2{\cdot}303 \times 353 \times 278{\cdot}4}{(80 - 5{\cdot}4)} \cdot \log \frac{0{\cdot}047}{0{\cdot}012}$$

$$= 6068 \times \log \frac{0{\cdot}047}{0{\cdot}012} = 3572 \text{ Kal.}$$

Beim Zusammentritt beider Komponenten zum Salz in der Lösung wird also Wärme in die Umgebung austreten.

Die Ionisationswärme ist bekanntlich in der Meistzahl der Fälle negativ, während hier die Solvotationswärme positiv ist.

VIII. In Naphtalin als Solvens.

Kryoskopisch[1]). Konstante = 69. $t \sim 80°$.

1. Anilinpikrat: $i = 2{\cdot}03$—$2{\cdot}08$ bei $v = 10$—40 l, also total dissoziiert.

2. Dimethylpyronpikrat. $M = 353$.

p	v	$\Delta t°$	M gef.	i	$(i-1)$	K
1·64	22	0·636	179	1·98	0·98	2·2
2·27	16	0·871	180	1·97	0·97	1·9
						$K = 2{\cdot}1$

3. Pyridinpikrat. $M = 308$.

p	v	$\Delta t°$	M gef.	i	$(i-1)$	K
0·365	86	0·123	205	1·50	0·50	0·0058
1·072	29	0·302	237	1·30	0·30	0·0045
1·20	26·3	0·339	244	1·26	0·26	0·0035
					im Mittel	0·0046

4. Methylanilinpikrat. $M = 336$.

p	v	$\Delta t°$	M gef.	i	$(i-1)$	K
1·650	28	0·669	171	1·96	0·96	0·82
2·78	12·4	1·121	174	1·94	0·94	1·20
4·03	8·5	1·540	181	1·86	0·86	0·61
5·05	6·8	1·835	190	1·77	0·77	0·40
					im Mittel	1·0

Bei grösseren Verdünnungen, und zwar von $v = 41$—142 l, steigt i weiter an, indem die Werte $i = 2$ überragen und von $i = 2{\cdot}07$ bis auf 2·37 hinaufgehen; es ist hier eine scheinbare Überdissoziation wahrzunehmen (vgl. oben S. 328).

[1]) Die K-Werte wurden nach meinen kryoskopischen Resultaten (Bull. Acad. Sc., St.-Petersburg 1ff. [1915]) berechnet.

5. Dimethylanilinpikrat. $M = 350$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	$(i-1)$	K
0·491	73	0·177	191	1·83	0·83	0·056
0·790	45	0·276	199	1·76	0·76	0·054
1·279	28	0·439	208	1·68	0·68	0·052
						$K = 0·054$

6. Triamylaminpikrat. $M = 456$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	$(i-1)$	K
0·59	89	0·094	434	1·05	0·05	0·000 029
1·03	45	0·161	441	1·03	0·03	0·000 020
						$K = 0·000 025$

7. *s*-Collidinpikrat }
8. Piperidinpikrat } sind bei $v < 50$ l assoziiert, da $i \leqslant 1$ ist.

9. *p*-Toluidinpikrat. $M = 336·3$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	$(i-1)$	K
0·78	44	0·330	164	2·05	—	—
1·42	24	0·582	168	2·00	—	—
2·04	17	löst sich nicht auf!				

Es scheint also stärker oder ebenso stark wie das Methylanilinpikrat solvolysiert zu sein.

10. Anilinsalicylat. $M = 231$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	$(i-1)$	K
0·37	64	0·198	128	1·81	0·81	0·054
0·91	26	0·470	134	1·72	0·72	0·071
1·49	16	0·734	140	1·64	0·64	0·071
3·16	7·5	1·411	154·5	1·50	0·50	0·067
						$K = 0·066$

IX. In Chloroformlösung [1]).

Ebullioskopisch. Konstante = 38·8. $t \sim 61^0$.

1. Dimethylpyronpikrat. $M = 353$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	$(i-1)$	K
1·23	20	0·221	215	1·64	0·64	0·057
2·27	11	0·402	219	1·61	0·61	0·089
3·44	7·3	0·600	223	1·59	0·59	0·116
5·58	4·5	0·911	238	1·48	0·48	0·098
						$K = 0·090$

2. und 3. Pikrate des Triamylamins und Piperidins sind bis $v \leqslant 25$ assoziiert.

[1]) P. Walden, Bull. Acad. Sc., St.-Petersburg 531 ff. (1915). Die K-Werte wurden aus den daselbst mitgeteilten Siedepunktsdaten jetzt berechnet.

4. Anilinsalicylat. $M = 231$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	$(i-1)$	K
1·04	16	0·325	124	1·86	0·86	0·33
1·93	8·5	0·550	136	1·70	0·70	0·19
2·81	5·8	0·770	142	1·63	0·63	0·19
3·71	4·4	0·974	148	1·56	0·56	0·16
						$K = 0·22$

X. In Methylenchloridlösungen[1].

Ebullioskopisch. Konstante = 26·0. $t \sim 42^0$.

1. Dimethylpyronpikrat. $M = 353$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	$(i-1)$	K
1·279	21·2	0·157	212	1·67	0·67	0·064
2·553	10·6	0·262	253	1·40	0·40	0·025
3·669	7·4	0·373	256	1·38	0·38	0·032
4·910	5·5	0·448	261	1·35	0·35	0·034
						$K = 0·039$

2. p-Toluidinsalicylat. $M = 245$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	$(i-1)$	K
0·951	20	0·169	146	1·68	0·68	0·072
1·780	10·6	0·295	157	1·56	0·56	0·067
2·742	6·9	0·431	165	1·49	0·49	0·070
3·843	4·9	0·568	176	1·39	0·39	0·051
						$K = 0·065$

XI. In Äther $(C_2H_5)_2O$.

Ebullioskopisch. Konstante = 21.

Anilinsalicylat $C_6H_4(OH)COOH \cdot C_6H_5NH_2$. $M = 201·2$.

	p	v	Δt^0	M gef.	i	$(i-1)$	$K = \frac{(i-1)^2}{(2-i)\cdot v}$
I.	0·615	47·1	0·121	106·7	1·88	0·88	0·14
I.	2·77	10·4	0·503	115·9	1·74	0·74	0·20
I.	3·964	7·3	0·713	116·8	1·72	0·72	0·25
II.	1·387	20·9	0·292	99·8	2·02	1·02	—
II.	2·213	13·1	0·432	107·6	1·87	0·87	0·44
II.	3·452	8·4	0·640	113·3	1·78	0·78	0·33
III.	5·066	5·7	0·848	125·5	1·60	0·60	0·16
							im Mittel 0·3

Die Solvolyse ist weit vorgeschritten; die Konstante zeigt von einer Versuchsserie zur andern Schwankungen, als Mittelwert nehmen wir $K = 0·3$ an.

[1]) P. Walden, das. 1499ff. (1915).

p-Toluidinchloracetat $CH_2ClCOOH \,.\, C_6H_4(CH_3)NH_2$.
$M = 201 \cdot 6$.

p	v	Δt^0	M gef.	i	$(i-1)$	$K = \frac{(i-1)^2}{(2-i) \cdot v}$
1·415	20·5	0·290	102·5	1·97	0·97	—
2·002	14·5	0·373	110·1	1·83	0·83	0·28
2·403	12·0	0·437	115·5	1·75	0·75	0·19
						$K = 0 \cdot 2$

Um ein polymeres Salz noch hier anzuschliessen, geben wir die folgende Tabelle.

Triamylaminpikrat $C_6H_2(NO_2)_3OH \,.\, N(C_5H_{11})_3$. $M = 456$.

p	v	Δt^0	M gef.	x (Assoz.)
2·842	23·1	0·092	642	1·41
4·56	14·4	0·125	766	1·68

Zusammenhang der Solvolysationskonstante von Pikraten mit der Stärke (Affinitätskonstante) der an die Pikrinsäure gebundenen Basen.

Salze Pikrate von	Affinitätskonstante K_B der Base in H_2O	Lösungsmittel				
		Naphtalin $t \sim 80°$	Diphenylamin 54°	Phenol 40·6°	Eisessig 16·5°	Wasser 25°
		Solvolysationskonstanten der Pikrate				
		K	K	K	K	K
Dimethylpyron .	$6 \cdot 6 \times 10^{-14}$ (40°)	2·1	0·22	$\geqslant 2$	$\gtrsim 2$	0·51
Anilin	17×10^{-10} (60°)	$\gtrsim 2 \cdot 1$	$> 0 \cdot 1$ (0·1)	0·032	0·0080	0·000026
p-Toluidin . .	$3 \cdot 6 \times 10^{-9}$ (60°)	$> 1 \cdot 0$	$\gtrsim 0 \cdot 1$	0·0074	—	—
Methylanilin . .	$7 \cdot 4 \times 10^{-9}$ (60°)	1·0	0·083	0·0031	—	—
Dimethylanilin .	?	0·054	0·010	0·00042	—	—
Pyridin . . .	$8 \cdot 6 \times 10^{-9}$ (60°)	0·0046	0·00086	—	—	—
s-Collidin . . .	3×10^{-7} (40°)	assoz.	0·00027	0·00034	—	—
Triamylamin .	$\geqslant 3 \times 10^{-4}$ (25°)	0·000025 (assoz.)	$\geqslant 0$ (assoz.)	$< 0 \cdot 0007$	0·0023	$\geqslant 0$
Piperidin . . .	$1 \cdot 6 \times 10^{-3}$ (25°)	0·000062 (assoz.)	$\geqslant 0$ (assoz.)	$< 0 \cdot 00027$	0·0027	$\geqslant 0$

Betrachten wir die verschiedenen Vertikalreihen im einzelnen, so ist nicht zu verkennen, dass in allen diesen Reihen, nahezu lückenlos, wenn man die Schwierigkeiten bei der Bestimmung der K-Werte in Betracht zieht, der Abfall der Zahlenwerte der Solvolysa-

tionskonstanten K in derselben Reihenfolge stattfindet. In jeder einzelnen Vertikalreihe haben wir einerseits das Lösungsmittel mit seiner spezifischen Wirkung, andererseits die Pikrinsäure in den neun verschiedenen Pikraten, welche als gleichbleibende Faktoren in Frage kommen, wechselnd sind nur von Pikrat zu Pikrat die verschiedenen Basen. Die Aufeinanderfolge der K-Konstanten in jedem einzelnen Solvens steht nun im augenscheinlichen Zusammenhang mit den Dissoziationskonstanten K_0 dieser Basen in wässeriger Lösung, indem die grössten Solvolysationskonstanten K bei den Pikraten mit den kleinsten Dissoziations- oder Affinitätskonstanten $K_0 = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ (Ostwald), bzw. die geringsten Solvolysationskonstanten bei den Pikraten mit den grössten Dissoziationskonstanten der Basen vorkommen.

Trotzdem hier eine Ionenspaltung des Solvens (z. B. beim Naphtalin) ausgeschlossen und eine Ionenspaltung der Pikrate praktisch kaum in Betracht zu ziehen ist, besteht also ein Zusammenhang zwischen den Werten der Solvolyse und der sogenannten Stärke der Basen (gemessen durch die Ionenkonzentration in Wasser): bei gleichbleibender Säure und Basen verschiedener Stärke verläuft die Solvolyse der betreffenden Salze umgekehrt parallel der Stärke dieser Basen.

Weiter ist zu betonen, dass die Zahlenwerte der Salzsolvolyse bei Basen mit nahezu gleichen Dissoziationskonstanten (z. B. p-Toluidin, Anilin, Methylanilin, Pyridin) oft scharf auseinandergehen, bzw. die charakteristischen Eigenschaften der Basen heben sich in diesen Fällen viel mehr hervor, z. B.

Salze	K_0	Solvolysationskonstante	
		K in Naphtalin	K in Diphenylamin
Methylanilin	$7{\cdot}4 \times 10^{-9}$ (60°)	1·0	0·083
Pyridin	$8{\cdot}6 \times 10^{-9}$ (60°)	0·0046	0·00086

Betrachten wir nun die Horizontalreihen, so erkennen wir für jedes einzelne Salz, dass die spezifische Wirkung der Lösungsmittel für die Meistzahl der Pikrate (insbesondere von Anilin, p-Toluidin, Methyl- und Dimethylanilin, Pyridin, s-Collidin) in einer gleichbleibenden Reihenfolge sich betätigt, und zwar fällt die solvolytische Wirkung von Naphtalin zu Diphenylamin zu Phenol.

Zusammenstellung der Ergebnisse über die Solvolyse.

Solvolysationskonstanten $K_S = \frac{(i-1)^2}{(2-i)v}$ in indifferenten Medien.

Solventien	Gelöste Salze		
	p-Toluidin-Chloracetat[1]) $CH_2ClCOOH.$ $C_6H_4CH_3NH_2$	*p*-Toluidin-Salicylat $C_6H_4OHCOOH.$ $C_6H_4CH_3NH_2$	Dimethylpyron-Pikrat $C_6H_2(NO_2)_3OH.$ $C_5H_2O_2(CH_3)_2$
	Solvolysationskonstanten K_0		
1. Chlorkohlenstoff CCl_4	0·0002	0·009	0·015
2. Cyklohexan C_6H_{12} .	0·004	0·018	—
3. Benzol C_6H_6 ebulliosk.	0·045	0·047	0·068
3. Benzol C_6H_6 kryosk.	—	0·012	0·032
4. Methylenchlorid CH_2Cl_2 . . .	0·05	0·065	0·039
5. Naphtalin $C_{10}H_8$ . .	0·04	Anilinsalicylat 0·066	[2·1]
6. Schwefelkohlenstoff CS_2	0·1	„ 0·2	—
7. Chloroform $CHCl_3$.	$>$0·1	„ 0·22	0·090
8. Äther $(C_2H_5)_2O$ . . .	0·2	„ 0·3	—

Trotz der verschiedenen chemischen Zusammensetzung der drei Salze, bzw. der verschiedenen Stärke ihrer Basen und Säuren, ist die Aufeinanderfolge der Konstanten in den drei Vertikalreihen von Solvens zu Solvens für die 8 Solventien praktisch dieselbe: jedes folgende indifferente Medium solvolysiert mehr als das vorhergehende, und zwar am geringsten Chlorkohlenstoff, am meisten Chloroform und Äther. Die Solvolysationskraft nimmt in folgender Reihenfolge zu:

$$CCl_4 < C_6H_{12} < C_6H_6 < CH_2Cl_2 \leqslant C_{10}H_8 < CS_2 < CHCl_3 < \text{Äther.}$$

Ein Zusammenhang mit der Dielektrizitätskonstante der Medien liegt hier nicht vor, es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die grösste Fluidität dem Äther $\left(f = \frac{1}{\eta^{34\cdot5}} = 495\right)$, die geringste dem Tetrachlorkohlenstoff $\left(f = \frac{1}{\eta^{78}} = 208\right)$ entspricht.

---

[1]) Das Chloracetat des *p*-Toluidins ist in den meisten Solventien schwer löslich, daher konnte nur eine einzige oder nur wenige Verdünnungen untersucht werden, deshalb liegen für jedes Solvens nur wenige Zahlenwerte für K vor; trotzdem habe ich sie zur Orientierung berechnet. Die Daten für Δt sind meinen zitierten Arbeiten entnommen worden.

Naphtalin als lösendes Medium solvolysiert die Pikrate ausnehmend stark, fällt damit aus der für Salicylate und Chloracetate gültigen Reihe heraus. Die Erklärung für dieses abnorme Verhalten des Naphtalins kann wohl ungezwungen in der Fähigkeit des Naphtalins, mit Pikrinsäure Pikrate zu bilden, gefunden werden; Naphtalin wirkt in diesem Falle wie eine schwache Base, die infolge ihrer grossen Konzentration (als Solvens) das Dimethylpyronpikrat leicht und weitestgehend spaltet.

Nehmen wir zum Vergleich die Salze, welche eine gemeinsame Base, und zwar das *p*-Toluidin haben, und schauen wir nach, in welcher Weise die Stärke der Säuren auf die Grösse der Solvolyse rückwirkt. Die Dissoziationskonstanten der drei Säuren sind in Wasser bei 25°:

Salicylsäure $K_0 = 0{\cdot}00102$
Chloressigsäure $K_0 = 0{\cdot}00155$
Pikrinsäure $K_0 = 0{\cdot}2$.

Das Salz der schwächeren Säure (Salicylsäure) ist durchweg mehr solvolysiert als das *p*-Toluidinsalz der stärkeren Säure (Chloressigsäure).

Solvolyse. Einfluss der Medien.

Lösungsmittel	Versuchstemperatur t^0	Dielektrizitätskonstante E	Gelöste Salze			
			Dimethylpyronpikrat	Anilinsalicylat	*p*-Toluidinsalicylat	Anilinpikrat
			Solvolysationskonstanten K			
A. Hydroxylfreie, Nichtleiter.						
Chlorkohlenstoff CCl_4 .	78	2·2	0·015	0·0041	0·009	—
Benzol kryoskopisch .	5·4	2·26	0·032	—	0·012	—
Benzol ebullioskop. .	80		0·068	—	0·047	—
Cyklohexan C_6H_{12} . .	80	$\leqslant 2$	—	—	0·018	—
Schwefelkohlenstoff CS_2	45·6	2·6	—	0·2	—	—
Naphtalin $C_{10}H_8$ . . .	80	> 2	2·1	0·066	—	> 1
Diphenylamin $(C_6H_5)_2NH$	54	$\gtrsim 4$	0·22	0·26	—	> 1
Äther $(C_2H_5)_2O$ . . .	34·5	4·36	—	0·3	—	—
Chloroform $CHCl_3$ . .	61	4·95	0·090	0·22	—	—
Methylenchlorid CH_2Cl_2	42	8·3	0·039	—	0·065	—
B. Hydroxylhaltige, Leiter.						
Eisessig CH_3COOH .	16·5	7·1—6·3	$\gtrsim 2$	0·12	0·20	0·0080
Phenol C_6H_5OH . .	40·6	9·7	$\gtrsim 2$	0·16	—	0·032
Wasser HOH . . .	25	81·7	0·51	—	—	0·000026

Die erste Gruppe der Lösungsmittel umfasst hydroxylfreie chemisch „indifferente“ Verbindungen, die unsere besten flüssigen Isolatoren und schlechtesten Dielektrika (mit den geringsten Dielektrizitätskonstanten E) darstellen. Eine chemische Wechselwirkung zwischen diesen Kohlenwasserstoffen und den gelösten Salzen ist fürs gewöhnliche nicht anzunehmen, und ebenso muss die Annahme einer Ionenspaltung dieser Medien unter nachheriger Einwirkung der Ionen auf die Salzmolekeln zurückgewiesen werden. Auch die Frage der Ionenspaltung der gelösten Salze braucht hier nicht in Betracht gezogen zu werden, da die betreffenden Salzlösungen praktisch nichleitend sind.

Es muss betont werden, dass bei allen diesen doch recht zahlreichen Beobachtungen die Gleichgewichtsverschiebungen bei den Konzentrationsveränderungen während der Versuche durchweg momentan erfolgen, die solvolytischen Umbildungen daher keine zeitlich messbaren Reaktionen darstellten. Trotz der angeführten negativen Eigenschaften der Solventien der ersten Gruppe betätigen sich diese Stoffe überaus stark, indem sie die in ihnen gelösten Salze momentan und bis zu erheblichen Beträgen, zuweilen sofort auf 100 %, in Base und Säure spalten.

Die zweite Gruppe der Lösungsmittel enthält die hydroxylhaltigen Stoffe, welchen nach der allgemein verbreiteten Ansicht eine besondere desaggregierende und „hydrolysierende“ Kraft innewohnt. Sie können tatsächlich Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen abspalten. Sie gehören auch zu den ionisierenden Medien, insbesondere ist ja Wasser eines der besten von allen Ionisierungsmitteln. Doch in ihrer Wirkung auf die Spaltung (Solvolyse) unserer tabellierten Salze ist wohl kein Wesensunterschied zwischen den Solventien beider Gruppen zu konstatieren. Doch auch dem Grade der Solvolyse nach kann keine Scheidung beider Gruppen vorgenommen werden, indem die Zahlenwerte der Konstanten von Salz zu Salz bald in der einen, bald in der andern Gruppe durch ihre Grösse sich hervorheben. Wenn nun die erste Gruppe der Lösungsmittel bei Abwesenheit von Hydroxyl- und Wasserstoffionen der Art und dem Grade ebenso wirkt wie die zweite, welche solche Ionen allerdings zu bilden vermag, so liegt die Frage nahe: Liegt dann die Ursache für die solvolytische (hydrolytische) Spaltung im letzteren Fall überhaupt bei den Ionen? Geht vielmehr die Spaltkraft nicht von den Solventien als solchen aus, indem sie sowohl das in den Salzen selbst vorhandene Bestreben zum Zerfall

[1]) Ausgenommen $C_{10}H_8$.

(Dissoziationstension) beschleunigen, als auch durch ihre Masse, infolge ihrer chemischen, wenn auch schwachen Verwandtschaft zu einem der Komponenten des Salzes, den Grad des solvolytischen Zerfalles bestimmen? Wirken im ersten Fall die Solventien nicht analog dem Druck bei der Dissoziation z. B. von gasförmigem Chlorammonium, Phosphorpentachlorid, Untersalpetersäure? Hier wie dort wirkt eine Temperatursteigerung erhöhend auf die Dissoziation; wird bei gleichbleibender Temperatur der Druck des gasförmigen Systems vermindert, so nimmt die Dissoziation zu; vermindern wir in der Lösung den osmotischen Druck, indem wir die Verdünnung steigern, so wächst ebenfalls die Dissoziation (Solvolyse), bei äusserst geringen Drucken (bzw. bei äusserst grosser Verdünnung) wird also in beiden Systemen die teilweise Dissoziation nahezu vollständig.

Dass die betreffenden Salze überhaupt solvolytisch zerfallen, liegt wohl in dem Umstande begründet, dass die Molekeln meist recht gross sind, also aus vielen heterogenen Atomen und Radikalen bestehen und daher von vornherein keine besondere Stabilität in sich bergen, dann aber hauptsächlich deswegen, weil die chemischen Gegensätze der beiden Salzkomponenten (Base und Säure) nicht gross genug und nicht gleich genug sind, um bei dem Salzbildungsprozess sich abzusättigen. In unserem Falle stehen einer in Wasser starken Säure — Pikrinsäure — in Wasser schwache Basen, z. B. Dimethylpyron, Anilin, *p*-Toluidin, gegenüber. Hervorzuheben ist aber, dass in nichtwässerigen Medien dieselbe starke Pikrinsäure zu einer schwachen Säure herabsinkt und die organischen Basen meist Nichtleiter sind, demnach den schwachen Basen auch eine schwache Säure gegenübersteht. Für die Beständigkeit einer solchen binären Verbindung spricht nichts, um so mehr als jeder Komponent gleichsam einen „Neutralteil" repräsentiert, welcher für sich allein als chemisches Individuum sein Dasein führt. Bei der Darstellung des Salzes werden sie zwangsweise und zeitweilig aneinander gekuppelt, in äquivalenten Mengenverhältnissen wurde jeder einzelne Komponent in einem indifferenten Medium (meist war es Benzol) gelöst, eventuell unter Zusatz von absolutem Alkohol zwecks Vermehrung der Löslichkeit für die Pikrin- und Salizylsäure, die einzeln erwärmten konzentrierten Lösungen wurden nun zusammengegossen, wobei oft schon aus den heissen vereinten Lösungen die Kristallausscheidungen begannen. Schütteln und Abkühlen brachte dann die schwerlöslichen Salze zum vollständigen Auskristallisieren. Die beiden Salzkomponenten sind nichtflüchtig, die gebildeten Salzsysteme schwer löslich

und entziehen sich durch die Niederschlagsbildung der Lösung. Das Gleichgewicht der leicht umkehrbaren Reaktion

$$\text{Base} + \text{Säure} \rightleftarrows \text{Salz}$$
$$A + HR \rightleftarrows A \cdot HR$$

verschiebt sich daher von links nach rechts zugunsten des schwer löslichen sich ausscheidenden Salzes AHR.

Wenn nun statt der übersättigten Salzlösung eine ungesättigte, verdünnte vorliegt, so wird das Gleichgewicht von rechts nach links sich verschieben, und zwar in Abhängigkeit von den spezifischen Eigenschaften jedes einzelnen Solvens. Hierbei wird wohl die Löslichkeit des Salzes und seiner Spaltprodukte sowie die Stärke der letzteren in dem betreffenden Medium von hervorragender Bedeutung sein. Temperaturzunahme und steigende Verdünnung wirken in gleichem Sinne, d. h. beschleunigen den Prozess der Rückbildung der Komponenten oder des Zerfalls von Salzmolekeln, analog wie mit steigender Temperatur und Verdünnung die kinetische Energie der Komponenten von Molekeln überhaupt zunimmt und sich entfalten kann.

Die Rolle des Mediums beruht darin, dass es die in dem gelösten Salz selbst ruhende Tendenz zur Rückwärtsbildung oder Dissoziation befördert, katalytisch beschleunigt. Dann aber kommt dem sogenannten „indifferenten" Solvens wohl noch eine chemische Rolle zu, indem es auf einen der Salzkomponenten chemisch einwirken kann. Dadurch würde das Salz gelockert und sein Zerfall beschleunigt, jedoch auch der Grad der Solvolyse bestimmt werden. So wird z. B. die Essigsäure als Solvens infolge der Massenwirkung eine in Essigsäurelösung schwache Säure aus deren Salz verdrängen; die schwache Base Diphenylamin als Lösungsmittel wird ihrerseits schwache Basen aus deren Salzen verdrängen können, Phenol[1]) als Solvens wird Basen gegenüber in chemische Wirksamkeit treten und an die Stelle von schwachen Säuren treten, — als Ergebnis wird überall eine Zunahme von i und Solvolyse sein: wir haben

1. Base . Säure (= Salz) + x-Solvens
$\longrightarrow$ Base . Solvens + Säure + $(x - 1)$ Solvens,

oder

2. Base . Säure + x Solvens
$\longrightarrow$ Säure . Solvens + Base + $(x - 1)$ Solvens.

[1]) Phenol sowie dihydrische Phenole (Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon) verbinden sich auch mit p-Tuluidin und Anilin zu Molekularverbindungen (Kremann 1906; Philip und Smith 1906).

Die Konzentration des Solvens kann wegen der erheblichen Verdünnungen, bei denen gearbeitet wird, praktisch als konstant angesehen werden, und eine Molekel des gelösten Salzes wird zu zwei Molekeln gespaltet, also $i = 1$ geht über in $i > 1 \leqslant 2$.

Dass auch Kohlenwasserstoffe nicht chemisch indifferent zu sein brauchen, beweist das Verhalten der Pikrinsäure[1]) zu Benzol, Naphtalin usw., und die Pikrinsäure ist nicht die einzige starke Säure, zu der die Kohlenwasserstoffe eine chemische Affinität bekunden. Verwendet man nun solche Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel, so werden sie, analog schwachen Basen, die gelösten Pikrate teilweise oder ganz solvolysieren[1]). Es erscheint als sehr wahrscheinlich, dass auch Chloroform und Schwefelkohlenstoff — wegen der grossen Solvolysationskonstante des Anilinsalicylats — keineswegs als indifferente Stoffe dem Anilin bzw. der Salicylsäure gegenüber zu betrachten sind.

Abschliessend können wir sagen, dass die Solvolyse eine ganz allgemeine Erscheinung ist, die in den verschiedenartigsten Lösungsmitteln angetroffen werden kann. Einen Spezialfall derselben stellt die Hydrolyse oder Solvolyse in Gegenwart von Hydroxyl- bzw. H-ionen dar, die auf einige wenige Lösungsmittel, vielleicht nur auf Wasser in typischer Form beschränkt ist. Die Ursache für das Auftreten der solvolytischen Dissoziation in den nichtwässerigen Lösungen haben wir 1. in der chemischen Natur des gelösten Salzes und 2. in den physikalischen (und chemischen) Eigenschaften des Lösungsmittels zu suchen, das letztere ist bestrebt, den gelösten Stoff weitgehend zu verteilen und damit die in den Salzmolekeln innewohnenden Tendenzen zum Abbau und zur Dissoziation zu verstärken.

Zusammenfassung der Ergebnisse über die Polymerie der gelösten Salze.

Um die grosse Schar der Lösungsmittel mit vergleichbarem Mass auf ihre depolymerisierende Kraft zu durchforschen, wurde eine Reihe von typischen Medien herausgegriffen und mit Hilfe eines einzigen Salzes, eines charakteristischen binären Jodids $N(C_5H_{11})_4J$, das in der Gruppe der Kohlenwasserstoffe löslich war, gleichsam ein Quer-

[1]) Die Pikrinsäure gibt ja nicht allein mit basischen Körpern Salze, sie verbindet sich auch mit zahlreichen anderen Körperklassen zu Verbindungen im molekularen Verhältnis 1:1, so mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, z. B. Benzol (das Benzolpikrat zerfällt rasch im Vakuum), Naphtalin — beide Kohlenwasserstoffe haben wir aber als „indifferente" Lösungsmittel für Pikrate benutzt, ferner mit Phenolen (Phenolpikrat, s. Kremann, 1906), Ketonen (z. B. Chinon, Bruni, 1904) usw.

schnitt durch sie gelegt. In dem Masse, als das Lösungsvermögen für Salze zunahm, bzw. die Dielektrizitätskonstante der Solventien anstieg, wurde das Tetraamylammoniumjodid durch das ihm analoge Tetrapropylammoniumjodid $N(C_3H_7)_4J$ ersetzt oder dem ersteren das zweite beigesellt, tatsächlich verhalten sich beide Salze sehr ähnlich. Schliesslich wurde als drittes Salz Tetraäthylammoniumjodid $N(C_2H_5)_4J$ herangezogen. Sämtliche Messungen sind meinen eigenen Untersuchungen entnommen worden[1]). Die eigenartigen Ergebnisse in Chlorkohlenstoff CCl_4, Benzol C_6H_6 und Cyklohexan C_6H_{12}, wo $M = \infty$ angegeben worden ist, besagen, dass in diesen Lösungsmitteln beim Siedepunkt das Salz $N(C_5H_{11})_4J$ sich so verhält, wie ein Kolloïd. Ein Zusatz des Salzes bis zu $\geqslant 5\%$ bewirkt keine messbare Erhöhung oder eine praktisch gleichbleibende geringe Erniedrigung ($\Delta = -0.024$ in Benzol, -0.076 in CCl_4) der Siedetemperatur. Besonders eingehend wurde diese Anomalie in Benzol erforscht, indem das Salz verschiedener Darstellung, Kristallisation und Trocknung unterworfen wurde. Die Konzentration wurde sogar bis auf $p = 13.92$ g ($V = 3.76$ l) gesteigert, die Siedepunktsveränderung betrug auch dabei, konform mit den vorangegangenen, praktisch Null, doch das Sieden selbst vollzog sich regelmässig, ohne Schaumbildung, und die Lösung war augenscheinlich klar, homogen. Dasselbe Salz verhält sich in andern Lösungsmitteln mit grösserer depolymerisierender Kraft (mit grösseren E-Werten) vollkommen normal, d. h. weist nur geringe Polymerie auf oder ist mit der normalen Molekulargrösse gelöst. Es tritt hier also ein und derselbe kristallinische Stoff $N(C_5H_{11})_4J$ bald als Träger von typischen Eigenschaften kolloïdaler Stoffe, bald als typischer Vertreter von kristallinischen Substanzen auf, indem er beim einfachen Übergang in Lösung, nur in Abhängigkeit von der Natur des Solvens, alle denkbaren Stufen der molekularen Dispersion durchläuft (vgl. die umstehende Tabelle).

Die Mannigfaltigkeit der Resultate ist überraschend, sie entspricht der Vielheit und Vielgestaltigkeit der Lösungsmittel. Erinnern wir uns der im Wasser als Lösungsmittel bei denselben Verdünnungen für ganz analoge binäre Salze obwaltenden Verhältnisse, so herrscht dort eine Einartigkeit der Erscheinungen. Indem wir das Lösungsmittel variieren, können wir im Reiche der nichtwässerigen Lösungen bei ein und derselben Verdünnung für ein und dasselbe binäre Salz vom Typus MeJ sowohl alle Stufen der Assoziation (Polymerie), als auch alle Stufen der Dissoziation realisieren. Bei derselben Verdün-

[1]) Vgl. die oben zitierten Abhandlungen in den Bull. Acad. Sc. St. Petersburg.

Über den Polymeriegrad der typischen binären Salze in verschiedenen Lösungsmitteln. Depolymerisationskraft der Medien.

Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante E_{20}	Versuchstemperatur t^{0}	Scheinbarer Polymeriegrad x der gelösten Molekeln typischer binärer Salze $N(C_5H_{11})_4J$ $v = 10$ l	$N(C_5H_{11})_4J$ $v = 20$ l	$N(C_3H_7)_4J$ $v = 10$ l	$N(C_3H_7)_4J$ $v = 20$ l
Chlorkohlenstoff CCl_4 .	2·2	78	∞	∞	unlöslich —	—
Benzol C_6H_6	2·26	80	∞	∞	unlöslich —	—
Cyklohexan C_6H_{12} . .	$\geqslant 2$?	80	∞	∞	unlöslich —	—
Naphtalin $C_{10}H_8$	$\geqslant 2$?	80	6·1	4·5	unlöslich —	—
Chloroform $CHCl_3$ . .	4·95	61	$\geqslant 2$	—	4—6	—
Diphenylamin $(C_6H_5)_2NH$	$\gtrless 4$?	54	—	2	3·5	2·10
Essigsäure CH_3OOH .	7·1—6·3	16·5	2·85	2·1	2·8	2
Essigsäuremethylester .	7·03	56	2	—	2	—
Methylenchlorid CH_2Cl_2	8·3	42	$\gtrless 1·9$	2·2	2·2	—
Phenol C_6H_5OH . . .	9·7	40·6	1·1	1	1·13	1·05
Phosphoroxychlorid $POCl_3$ . .	12·7—13·9	1·2	—	—	1·27	—
Aceton CH_3COCH_3 .	21·2	56	$\leqslant 1·0$	$x < 1$ $i = 1·05$	$x < 1$ $(i = 1·05)$	—
Propionitril C_2H_5CN .	27·5	97	$N(C_2H_5)_4J \longrightarrow i = 1·37$			$i = 1·43$
Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$.	35·5	5·8	$i =$ 1·32	$i =$ 1·43	$i =$ 1·32	$i =$ 1·43
			$N(C_2H_5)_4J$ gelöst			
Methylalkohol CH_3OH .	35·4	66	$i = 1·40$	$i =$ —	—	—
Acetonitril CH_3CN . .	36·4	81	$i = 1·49$	$i =$ —	—	—
Nitromethan CH_3NO_2 .	41·8	101	$i = 1·57$	$i = 1·67$	—	—
Äthylencyanid $C_2H_4(CN_2)$	57·3—61·2	54·5	$i = 1·72$	$i =$ —	—	—
Formamid $HCONH_2$.	94	1·6	$i = 1·83$	$i = 1·92$	—	—

nung können wir also das gegebene Salz bald in der Form von höchstpolymerisierten Molekeln (scheinbares Molekulargewicht $= \infty$!), bald in der Form von nahezu gänzlich in freie Ionen zerfallenen Molekeln erhalten, und diese erstaunliche Plastizität der scheinbar so fest gefügten Salzmolekel erreichen wir nicht etwa durch die Anwendung von besonderen Energiefaktoren, sondern einfach durch Auflösen bald in einem sogenannten indifferenten Lösungsmittel, bald in einem guten Ionisierungsmittel: doch aus beiden gewinnen wir durch Kristallisation das unveränderte kristallinische Salz wieder!

$$(MeJ) \longrightarrow MeJ \longrightarrow Me^{\cdot} + J'.$$

Die Gefügigkeit des „starken“ Salzes gegenüber dem als chemisch

unwirksam angesehenen Lösungsmittel ist erstaunlich, und man wäre vielleicht im Recht, das Salz als den schwächeren Teil anzusprechen, dem gegenüber das Lösungsmittel die Rolle des Despoten spielt, indem es die Salzmolekeln beliebig assoziieren oder zerreissen kann.

Fragen wir nun weiter, mit welcher physikalischen Eigenschaft der Lösungsmittel die Kraft der Desaggregation (Depolymerisation) gelösten Salzen gegenüber abhängt, und ob wir imstande sind, im voraus das Verhalten eines gegebenen Lösungsmittels zu bestimmen, so können wir auf Grund der tabellarischen Zusammenstellung antworten, dass es die Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel ist. Es zeigt sich augenfällig, dass in den Lösungsmitteln mit der geringsten Dielektrizitätskonstante E die Salzmolekeln den höchsten Polymeriegrad x besitzen und umgekehrt, der geringste Polymeriegrad des Salzes den höchsten Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels entspricht. Anders ausgedrückt: die depolymerisierende Kraft der Solventien für gelöste (polymere) Salzmolekeln ist um so grösser, je grösser die Dielektrizitätskonstante E der Solventien ist.

Die Depolymerisation ist aber nur eine Vorstufe der Dissoziation in Ionen, und für die Ionenspaltung gilt ja dieselbe Beziehung: die ionisierende Kraft (das Ionisationsvermögen) der Lösungsmittel ist um so grösser, je grösser die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist. Wenn nun dieselbe physikalische Konstante beide Reaktionen — die Depolymerisation der komplexen Molekeln zu einfachen sowie die Ionendissoziation der einfachen Molekeln — im selben Sinne beeinflusst, so entsteht die Frage nach dem quantitativen Zusammenhang der Depolymerisationserscheinungen mit den Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel, wie noch nach dem Wesen der Kräfte, welche bei der Polymerisation bzw. Depolymerisation sich betätigen.

Über den Zusammenhang zwischen den Polymeriegraden gelöster Salzmolekeln und den Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel.

Um den augenscheinlichen Zusammenhang zwischen der Polymerie der gelösten Salzmolekeln und den Dielektrizitätskonstanten E der Lösungsmittel eingehender zu prüfen, haben wir ein typisches Jodid herausgegriffen und uns gefragt, bei welchen Verdünnungen V hat dieses Salz in verschiedenen Solventien, welche möglichst wenig ionisieren, ein und denselben Polymeriegrad x?

Zu diesem Behuf haben wir die Assoziationsgrade

$$x_1 = x_2 = x_3 = 2{\cdot}0 = \text{konst.}$$

sowie

$$x_1 = x_2 = x_3 \cdots = 1{\cdot}0 \text{ konst.}$$

herausgegriffen, weil hierfür die Daten am ehesten zugänglich waren. Sie sind teils den oben mitgeteilten Messungen, teils meinen früheren Veröffentlichungen entnommen worden[1]).

In der letzten Vertikalreihe befindet sich für die einzelnen Lösungen das Produkt $E \cdot \sqrt[3]{v}$. Wir sind hierbei, wie schon früher für andere Vorstellungen, von der Annahme ausgegangen, dass zwischen der Dielektrizitätskonstante E des Solvens und den im letzteren verteilten Salzmolekeln die Beziehung besteht: E ist direkt proportional der linearen Konzentration oder der Entfernung zwischen den gelösten Molekeln, also $c^{1/3}$, für verschiedene Medien besteht dann die Gleichung

$$E_1 : E_2 = c_1^{1/3} : c_2^{1/3},$$

oder

$$\frac{E_1}{c_1^{1/3}} = \frac{E_2}{c_2^{1/3}} = \text{konst.}$$

Da $c = \frac{1}{v}$, so haben wir auch

$$E_1 \cdot v_1^{1/3} = E_2 v_2^{1/3} = \text{konst.} = E \cdot \sqrt[3]{v}.$$

I. Fall. Es ist der Polymeriegrad $x_1 = x_2 = 2{\cdot}0 = \text{konst.}$

Lösungsmittel	Diel.-Konst. E	Gelöstes Salz	Verdünnung V gef.	$E . \sqrt[3]{V} \sim$ konst.
Diphenylamin . . .	4—5	$N(C_5H_{11})_4J$	70	18·6
Essigsäure	6·3	„	26·5	18·8
Essigsäuremethylester .	7·03	„	19	18·8
Methylenchlorid . . .	8·3	„	11	18·5
				im Mittel 18·7 = konst.

Wenn wir die experimentelle Unsicherheit bei der Anwertung von V, dem nun genau $x = 2$ entspricht, berücksichtigen, werden wir wohl die vorgeschlagene Gleichung $E \cdot \sqrt[3]{v} = \text{konst.}$ als die Tatsachen befriedigend ansprechen.

Aus der Beziehung $E \cdot \sqrt[3]{v} = 18{\cdot}7 = \text{konst.}$, falls $x_1 = x_2 \cdots = 2{\cdot}0$ ist, erkennen wir, dass in diesen schwach ionisierenden Medien die

[1]) Bull. Acad. Sc., St.-Petersburg 1092, s. a. 988 ff. (1913).

Depolymerisation nur langsam mit der zunehmenden Verdünnung fortschreitet, bzw. bis in erhebliche Verdünnungsgebiete hinauf die polymeren Molekeln (hier die Doppelmolekeln) existenzfähig sind. Dieselbe Gleichung kann nun auch dazu dienen, um angenähert vorauszuberechnen, bei welchen Verdünnungen V in andern schlecht ionisierenden Medien die Depolymerisation bis zu $x = 2$ auftritt; es ist

$$V = \left(\frac{18 \cdot 7}{E}\right)^3.$$

So ergibt sich für die „Isolatoren“ Benzol und Chlorkohlenstoff ($E = 2 \cdot 2$) die Verdünnung $V = 614$, also erst bei 614 l würden von dem typischen Jodid $N(C_5H_{11})_4J$ die Molekeln bis auf die Doppelmolekeln gespalten sein! Damit soll natürlich nicht gesagt sein, dass zu einem gewissen geringen Bruchteil nicht auch einfachere und gleichzeitig kompliziertere Salzmolekeln, neben den die Hauptmenge bildenden Doppelmolekeln, in der Lösung vorhanden sein werden.

II. Fall. Angenäh. Verdünnungen V, bei welchen in allen Lösungen der Polymeriegrad $x_1 = x_2 \cdots = 1 \cdot 0 =$ konst. ist.

Lösungsmittel	Diel.-Konst. E	Gelöstes Salz	Angen. Verdünnung V	$E.\sqrt[3]{V} \sim$ konst.
Diphenylamin . . .	4—5	$N(C_5H_{11})_4J$	170—180	(28)
Anilin	7·2	$N(C_3H_7)_4J$	125	36
Äthylenchlorid . . .	10·4	$N(C_3H_7)_4J$	20—30	33
Schwefeldioxyd . . .	14·8	KJ	8—16	34
Aceton	20·7 (21·3)	$N(C_5H_{11})_4J$	5—6	36 (38·7)
Ammoniak	22 (23)	KJ	3·5	34 (37·5)
				im Mittel 34—36—37

Leider konnten wir hier nicht ein und dasselbe Salz, sondern nur annähernd gleich starke binäre Jodide zum Vergleich heranziehen. Trotzdem wird man auch hier ein Schwanken der Zahlenwerte für $E \cdot \sqrt[3]{V}$ um den Mittelwert 34—36 wahrnehmen; gleichzeitig schwanken aber die Verdünnungen zwischen $V = 3 \cdot 5$—180 l. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass die elektrolytische Dissoziation eine mehr oder weniger erhebliche Störung der Beziehung verursachen wird; sowohl bei den grossen V in den Stoffen mit kleinen Dielektrizitätskonstanten, als auch in den Medien mit grossen E-Werten und den zugehörigen geringen Verdünnungen ist eine messbare Leitfähigkeit und Ionenkonzentration vorhanden.

Der Umstand, dass bei $x = 2{\cdot}0$ die Konstante $E \cdot \sqrt[3]{V} = 18{\cdot}7$, bei $x = 1{\cdot}0$ dagegen nahezu doppelt so gross ist, legte den Wunsch nahe, den Wert der Konstanten auch für andere Polymeriegrade zu bestimmen, um etwaige einfache Beziehungen zwischen den Grössen von x und $K = E \cdot \sqrt[3]{v}$ zu finden. Es wurde $x = 4{\cdot}0$ herangezogen.

III. Fall. Polymeriegrad $x_1 = x_2 \cdots = 4{\cdot}0 =$ konst.

Lösungsmittel	Diel.-Konst. E	Gelöstes Salz	Angen. Verdünnung V	$E \cdot \sqrt[3]{V} \sim$ konst.
Naphtalin	3	$N(C_5H_{11})_4J$	24·5	8·7
Diphenylamin	4—5	$N(C_5H_{11})_4J$	8—9	9·2
Chloroform	4·95	$N(C_3H_7)_4J$	7 (Turner)	9·4
Essigsäure	6·3	$N(C_3H_7)_4J$	2·7	8·8
				im Mittel 9·0 $\sim$ konst.

Die oben aufgeworfene Frage nach dem Zusammenhang zwischen der Polymerie der gelösten Salzmolekeln und den dielektrischen Eigenschaften des lösenden Mediums können wir daher zahlenmässig dahin beantworten, dass

1. der Polymeriegrad eines typischen binären Salzes in einem schlecht ionisierenden Lösungsmittel in direkter Abhängigkeit steht von dem Verdünnungsgrad und der Dielektrizitätskonstante E des Mediums und

2. für ein und denselben typischen Elektrolyten (z. B. $N(C_5H_{11})_4J$, welcher sich auch in den sogenannten Isolatoren löst) in verschiedenen schwach ionisierenden Lösungsmitteln bei dem gleichen Polymeriegrad das Produkt aus der Dielektrizitätskonstante E des Mediums $\times$ Kubikwurzel aus der zugehörigen Verdünnung V annähernd eine konstante Grösse darstellt, also bei $x_1 = x_2 \cdots =$ konst.,

$$E \cdot \sqrt[3]{v} = \text{konst.} = \frac{E}{c^{1/3}}.$$

Gehen wir jetzt einen Schritt weiter und stellen die für die verschiedenen Polymeriegrade x erhaltenen Zahlenwerte der Konstanten $K = E \cdot \sqrt[3]{v}$ einander gegenüber.

Gegebener Polymeriegrad x	Erhaltene Konstante $K = E \cdot \sqrt[3]{V}$	Produkt $x \cdot K = x \cdot E \cdot \sqrt[3]{V} =$ konst.
4	9·0	$4 \times 9 = 36$
2	18·7	$2 \times 18{\cdot}7 = 37{\cdot}4$
1	35—36	$1 \times 36 = 36$—37
		im Mittel 36—37 $\sim$ konst.

Es ergibt sich also, dass die Konstante $K = E \cdot \sqrt[3]{v}$ umgekehrt proportional ist dem Polymerie- oder Assoziationsgrade x ein und desselben gelösten Salzes in verschiedenen (schlechtionisierenden) Medien:

$$x \cdot K = x \cdot E \cdot \sqrt[3]{v} \sim 36 \sim \text{konst.}$$

Wählen wir ein bestimmtes Lösungsmittel, also $E = \text{konst.}$, so erhalten wir die Gleichung

$$x \cdot \sqrt[3]{v} = \frac{36}{E} = \text{konst.},$$

oder

$$\frac{x}{c^{1/3}} = \text{konst.},$$

d. h. in einem gegebenen Solvens ist der Polymeriegrad x direkt proportional der linearen Konzentration $c^{1/3}$ oder der Entfernung zwischen den gelösten (undissoziierten) Salzmolekeln.

Im nachstehenden wollen wir an einzelnen Beispielen die Zulässigkeit dieser Regel prüfen, wobei wir natürlich nur schlechtionisierende Lösungsmittel wählen dürfen, da andernfalls bei grösseren Verdünnungen die elektrolytische Dissoziation schon Störungen in den Polymeriegraden x hervorrufen könnte.

Als Lösungsmittel bevorzugen wir Eisessig, weil dieses Solvens keine wesentliche Störung der x- und i-Werte durch Ionenbildung verursacht, da es ja nur eine geringe Dielektrizitätskonstante

$$E = 7{\cdot}1 - 6{\cdot}3$$

aufweist, daher den schlechten Ionisierungsmitteln zuzuzählen ist; andererseits weisen die binären starken Salze einen hohen Polymeriegrad gerade in Eisessig auf, und drittens dürfte die Solvatation derartiger Salzmolekeln in Eisessig nur gering sein.

In Eisessiglösungen.

1. Tetraamylammoniumjodid $N(C_5H_{11})_4J$.

v	x gef.	$x \cdot \sqrt[3]{v}$	x ber.
26·5	2·0	5·96	2·0
18	2·14	5·61	2·27
12·6	2·56	5·96	2·56
9·3	2·85	5·99	2·84
6·8	3·27	6·19	3·15
5·5	3·43	6·05	3·38
		im Mittel 5·96	

2. Tetrapropylammoniumjodid $N(C_3H_7)_4J$.

v	x gef.	$x \cdot \sqrt[3]{v}$	x ber.
16	2·25	5·67	2·27
7·2	3·01	5·81	2·97
3·7	3·70	5·72	3·71
		im Mittel 5·73	

3. Tetraäthylammoniumbromid $N(C_2H_5)_4Br$.

v	x gef.	$x \cdot \sqrt[3]{v}$
13·3	1·99	4·72
7·0	2·43	4·65
3·6	2·73	4·18

4. Tetraäthylammoniumchlorid $N(C_2H_5)_4Cl$.

v	x gef.	$x \cdot \sqrt[3]{v}$
18·6	1·66	4·40
9·8	2·09	4·47
6	2·25	4·09

5. Tetramethylammoniumrhodanid $N(CH_3)_4CNS$.

v	x gef.	$x \cdot \sqrt[3]{v}$
27·5	1·32	3·98
10·5	1·70	3·72
6	2·16	3·93
4	2·45	3·89
3	2·78	4·00
		im Mittel 3·90

6. Ammoniumrhodanid NH_4CNS.

v	x gef.	$x \cdot \sqrt[3]{v}$
12·9	1·02	2·39
10·8	1·07	2·37
7·5	1·17	2·28
5·7	1·27	2·26
		im Mittel 2·33

7. Triphenylamylphosphoniumjodid $(C_6H_5)_3C_5H_{11}PJ$.

v	x gef.	$x \cdot \sqrt[3]{v}$	x ber.
25·7	2·08	6·14	2·1
15·3	2·49	6·18	2·5
9·8	2·96	6·33	2·94
6	3·5	6·36	3·5
		im Mittel 6·25	

Aus den gegebenen Werten der Konstanten $x \cdot \sqrt[3]{v}$ lässt sich für jedes gewünschte v der x-Wert der Assoziation berechnen; es ist $x = \frac{K}{\sqrt[3]{v}}$. Für das Salz $N(C_5H_{11})_4J$ haben wir die x-Werte für die tabellierten Verdünnungen v berechnet, und im Rahmen der hier erreichbaren Genauigkeit der experimentell ermittelten Grössen x gef. stimmen die x berechn. mit diesen überein.

In Diphenylaminlösungen.

1. Tetraäthylammoniumjodid $N(C_2H_5)_4J$.

	v	x gef.	$x \cdot \sqrt[3]{v}$ = konst.
II.	38	2·17	7·30
II.	29·9	2·41	7·48
I.	25·3	2·61	7·66
II.	19·8	3·0	8·00
I.	11·6	3·48	7·87
			im Mittel 7·66

2. Tetraäthylammoniumchlorid $N(C_2H_5)_4Cl$.

v	x gef.	$x \cdot \sqrt[3]{v}$ = konst.
48·2	2·18	7·93
23·2	2·64	7·53
16·9	2·94	7·55
13·2	3·22	7·61
		im Mittel 7·65

In **Chloroformlösung** [1]).

1. Tetraamylammoniumjodid $N(C_5H_{11})_4J$.

v	x gef.	$x \cdot \sqrt[3]{v}$ = konst.
25·8	1·24	3·66
13·7	1·52	3·64
11·9	1·67	3·81
5·3	1·85	3·23
		im Mittel 3·6

2. Dimethylpyronbromhydrat $C_7H_8O_2 . BrH$.

v	x gef.	$x \cdot \sqrt[3]{v}$ = konst.
I. 7·9	1·29	2·39
I. 3·5	1·41	2·14
II. 4·4	1·44	2·36
II. 2·3	1·71	2·26
II. 1·7	1·88	2·24
		2·30

Wir wollen noch den Depolymerisationsvorgang einer Säure in Chloroformlösung illustrieren.

3. Bromessigsäure $CH_2BrCOOH$.

v	x gef.	$x \cdot \sqrt[3]{v}$ = konst.
I. 7·2	1 (0·99)	1·91
II. 4·4	1·15	1·88
I. 3	1·15	1·66
I. 2·1	1·27	1·63
I. 1·7	1·38	1·65
II. 1·07	1·53	1·57

Demnach vollzieht sich die Depolymerisation der Säuremolekeln annähernd nach denselben Gesetzen wie diejenigen von Salzen.

In **Naphtalinlösung** [2]).

Tetraamylammoniumjodid $N(C_5H_{11})_4J$.

v	x gef.	$x \cdot \sqrt[3]{v}$ = konst.
II. 20	4·5	12·2
I. 15·1	4·8	11·9
II. 13	5·6	13·1
I. 9·5	6·1	12·9
		12·3

Wenn man erwägt, dass die exakte Ermittelung der Gefrierpunktsdepressionen bzw. Siedepunktserhöhungen Δt besonderer Präzisionsmethoden bedarf, die in den vorliegenden Fällen, die anfänglich nur zu Orientierungszwecken gedacht waren, nicht zur Anwendung kamen, demnach bei der Ermittelung der Δt-Werte die zulässigen Fehler bis $\pm 0{\cdot}005^{\circ}$ unvermeidlich sind, was weiterhin bei der Berechnung von

[1]) Die Werte für v und x entlehne ich meiner Untersuchung (Bull. Acad. Sc., St.-Petersburg 513 ff. [1915]).

[2]) Die Werte für v und x, vgl. P. Walden, Bull. Acad. Sc., St.-Petersburg 5 (1915).

M gef. und daraus von x zu Unsicherheiten von mehreren Prozenten führt, so wird man die in den vier Lösungsmitteln (CH_3COOH, $(C_6H_5)_2NH$, $CHCl_3$ und $C_{10}H_8$) an mehreren Beispielen veranschaulichte Gültigkeit der oben aufgestellten Beziehung $x \cdot \sqrt[3]{v}$ = konst. wohl bejahen können. Abweichungen von der Konstanz, die nicht irregulär, sondern für eine grössere Serie von Verdünnungen mit einem ausgesprochenen „Gang" behaftet sind, können dann zweierlei Ursachen haben. 1. Bei grossen Verdünnungen v kann auch in den schwachen Ionisatoren die elektrolytische Dissoziation einen merkbaren Einfluss gewinnen, dadurch eine Verringerung von x und eine allmähliche Abnahme des Produktes $x \cdot \sqrt[3]{v} \sim$ konst. bewirken. 2. Bei grossen Konzentrationen wird dagegen die Solvatation der gelösten Molekeln durch Bildung von Molekularverbindungen zwischen Gelöstem und Lösendem sich einstellen, die Folge hiervon wird eine Konzentrationszunahme und Steigerung von Δt, also eine Abnahme von M gef. und x sein, — das Produkt $x \cdot \sqrt[3]{v}$ wird also in solchen Fällen mit abnehmender Verdünnung v ebenfalls die Tendenz zur allmählichen Abnahme zeigen: die Werte von $x \cdot \sqrt[3]{v}$ werden also durch ein Maximum gehen. Wir können daher eine stetige Abnahme der Zahlenwerte von $x \cdot \sqrt[3]{v}$ im Gebiete grösserer Konzentrationen als ein Kennzeichen einsetzender Solvatationsreaktionen, dagegen eine Abnahme von $x \cdot \sqrt[3]{v}$ im Gebiete grösserer Verdünnungen als ein Hervortreten von messbarer Ionenbildung ansehen.

Dass solche ausgeprägte Maxima der Polymeriegrade x tatsächlich in verschiedenen Medien beobachtet werden können, und zwar je nach dem Solvens bei verschiedenen Verdünnungen V, lässt sich unschwer illustrieren; in Frage werden hauptsächlich solche Lösungsmittel kommen, die eine grosse Tendenz zur Bildung von Molekularverbindungen in unserem Falle von Solvaten zeigen.

Durchgang der Polymeriegrade x durch Maxima.

Pyridin als Lösungsmittel.

Salz: $AgNO_3$. $M = 170$[1]).

Verdünnung $v =$	11·6	8	4·6	2·1	1·3	1·0
gefund. $M =$	161	194	208	**225**	221	212
Polymeriegrad $x =$	0·95	1·14	1·22	**1·32**	1·30	1·25
$x \cdot \sqrt[3]{v} =$	2·15	**2·28**	2·03	1·69	1·42	1·25

[1]) Vgl. P. Walden u. Centnerszwer, Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 331 (1906).

Schwefeldioxyd SO_2 als Lösungsmittel [2]).

Salz: Ammoniumrhodanid NH_4CNS. $M = 76{\cdot}2$.

$v = 0{\cdot}25$	$0{\cdot}50$	$1{\cdot}0$	$2{\cdot}0$
$x = 2{\cdot}50$	$4{\cdot}00$	$3{\cdot}45$	$2{\cdot}50$
$x \cdot \sqrt[3]{v} = 1{\cdot}54$	$3{\cdot}18$	$3{\cdot}45$ Max.	$3{\cdot}15$

Salz: Ammoniumjodid NH_4J. $M = 144{\cdot}9$.

$v = 1{\cdot}0$	$2{\cdot}0$	$4{\cdot}0$	$8{\cdot}0$	$16{\cdot}0$
$x = 2{\cdot}44$	$1{\cdot}90$	$1{\cdot}56$	$1{\cdot}41$	$1{\cdot}22$
$x \cdot \sqrt[3]{v} = 2{\cdot}44$	$2{\cdot}44$	$2{\cdot}48$	$2{\cdot}81$ Max.	$2{\cdot}44$

Hier weist x kein Maximum auf, dagegen tritt das verkappte Maximum hervor in dem Ausdruck $x \cdot \sqrt[3]{v}$.

Um nun einen Einblick in die angenäherten Verdünnungen v (in Litern) zu gewinnen, bei welchen die Molekeln binärer Salze (vom Typus und von der Stärke des Jodkaliums KJ, Tetraäthylammoniumjodids $N(C_2H_5)_4J$ u. a.) im Durchschnitt bis zum einfachen Molekulargewicht $(MeJ)n \longrightarrow nMeJ$ depolymerisiert sind, haben wir aus der Gleichung $x \cdot E\sqrt[3]{v} = 36$, bei $x = 1$, rückwärts v berechnet:

Lösungsmittel	Diel.-Konst. E	Verdünnung $v = \left(\frac{36}{E}\right)^3$
Benzol	2·26	4000—5000
Äther	4·35	500—600
Chloroform	4·95	350—450
Essigsäure	6·3	170—200
Anilin	7·2	120—130
Äthylenchlorid	9·3—10·5 (10)	45—50
Pyridin	12·4	20—25
Schwefeldioxyd	13—15	16
Amylalkohol	16 (?)	10
Aceton	20·7—21·3	5—6
Propylalkohol	22	3·5—4
Ammoniak	22	3·5
Äthylalkohol	25·4	2—3
Methylalkohol	35·4	1
Nitrobenzol	35·5	1
Wasser	81·7	0·05—0·09

[1]) Vgl. P. Walden u. Centnerszwer, Zeitschr. f. physik. Chemie 39, 573 (1902).

Aus dieser Liste der am häufigsten vorkommenden Lösungsmittel sehen wir, dass es darunter solche gibt, in denen selbst bis zu sehr hohen Verdünnungen hinauf (z. B. Benzol mit $v > 4000$) die gelösten Salzmolekeln polymer vorkommen, demnach einfache, der theoretischen Formel entsprechende Molekeln nur als Seltenheit anzutreffen sind, analog wie etwa im gewöhnlichen Sauerstoff freie Atome. Daneben gibt es dann als anderes Extrem solche Lösungsmittel, in denen die polymeren Molekeln nur in Ausnahmefällen existenzfähig sind, d. h. bei grossen Konzentrationen, z. B. in Wasser, Methylalkohol u. ä.

Wenn wir beispielshalber das Solvens Äthylalkohol nehmen und darin zu normaler Lösung, also 1 g-Molekel KJ in 1 l ($v = 1$), Jodkalium auflösen, so haben wir in diesem scheinbar so einfachen System ein hochkompliziertes System von Gebilden:

vorherrschend sind polymere Molekeln $(KJ)n$, $(KJ)n - 1$ usw., daneben
ein gewisser Bruchteil einfacher Jodkaliummolekeln KJ,
jede Molekelgattung kann auch solvatisiert sein:
$(KJ)n + mC_2H_5OH$ oder $(KJ)n + m(C_2H_5OH)x$,
da ja auch die flüssigen Alkoholmolekeln polymerisiert sind,
bzw. $KJ \cdot s(C_2H_5OH)x$,
dann ein erheblicher Bruchteil ionisierter Molekeln, sowohl von den polymeren, als auch von den einfachen ausgehend,
doch auch die Ionen können solvatisiert sein.

Jene Polymeriegrade x und die mit ihnen zusammenhängenden Verdünnungen v haben daher nur den Sinn von Annäherungs- und Durchschnittswerten, indem sie die in dem gegebenen (im Gleichgewichte befindlichen) Gemisch vorherrschende Molekelgattung angeben.

Kehren wir nun zu der oben gefundenen allgemeinen Beziehung

$$E \cdot \sqrt[3]{v} = \frac{E}{c^{1/3}} = \text{konst.}$$

zurück. Sie besagt, dass ein und dasselbe Salz, wenn es in verschiedenen Medien gelöst wird, bei um so geringeren Verdünnungen v sich bis zu dem Polymeriegrad x aufspaltet, je grösser die Dielektrizitätskonstante E des betreffenden Solvens ist, oder: der Zerfall der polymerisierten Molekeln eines Elektrolyten (Salzes) in einfachere Molekeln vom Polymeriegrade x findet auch bei geringen Verdünnungen oder grossen Konzentrationen statt, und zwar bei um so grösseren linearen Konzentrationen $c^{1/3}$, je grösser die dielektrische Konstante E des Me-

diums ist. Dass eine hohe Dielektrizitätskonstante im allgemeinen auch die Aufspaltung komplexer Molekeln in einfachere begünstigt, ist eine allbekannte Erfahrungstatsache; dass diese Wirkung aber quantitativ sich fassen und in dieselbe Form bringen lässt, bis sie für die elektrolytische Aufspaltung in Ionen von uns nachgewiesen worden ist, dürfte eine Erweiterung unserer Kenntnisse bedeuten.

Diese Gleichung hat einen praktischen und theoretischen Wert. Praktisch kann sie uns gestatten, den Polymeriegrad, bzw. die zugehörigen Verdünnungen in einem bestimmten Medium annähernd vorherzusagen; sie sagt uns, dass bei den chemischen Reaktionen in solchen schwachionisierenden Medien die gelösten Salze bis zu gewissen Verdünnungen hinauf gar nicht monomolekular existieren, daher die Reaktionen keineswegs zwischen einfachen Molekeln und in glatter Weise verlaufen; sie gibt uns einen Hinweis, dass z. B. Überführungsbestimmungen, Elektrolysen u. ä. in solchen Solventien nur dann ein richtiges Bild der Verhältnisse liefern können, wenn das Gebiet der Polymerie beim Experiment überschritten worden und wo dieses Gebiet zu suchen ist.

Dann regt diese Gleichung auch zu weiteren Erwägungen an und berührt theoretische Fragen. Ich habe diese Gleichung bereits bei drei ganz anders gearteten Anlässen in Vorschlag gebracht und mit ihrer Hilfe die experimentellen Daten zahlenmässig zu erfassen versucht. Zuerst[1]) war es (1905) im Zusammenhang mit der Thomson-Nernstschen Regel, wo ich auf Grund eines ausgedehnten Versuchsmaterials den Satz ableitete, dass bei ein und demselben Dissoziationsgrad

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = \text{konst.}$$

für einen gegebenen starken binären Elektrolyten $N(C_2H_5)_4J$ in den verschiedenartigen guten Dissoziationsmitteln das Produkt

$$E \cdot \sqrt[3]{v} = \text{konst.}$$

ist. Hier galt es also, das elektrolytische Ionisierungsvermögen der Solventien zahlenmässig auszudrücken (s. oben S. 263ff.)

Alsdann bot sich mir die Gelegenheit dar, zum zweitenmal (1908) das Lösungsvermögen[2]) eines typischen Salzes in verschiedenen Medien durch einen ähnlichen Ausdruck genauer mit der Dielektrizi-

[1]) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 228 (1905).
[2]) Loc. cit. **61**, 638 (1908).

tätskonstante zu verknüpfen; wenn μ die Löslichkeit in Molekularprozenten bedeutet, dann resultierte

$$\frac{E}{\sqrt[3]{\mu}} = \text{konst.}$$

Erwähnt sei hierbei, dass diese Gleichung eigentlich nur eine Konsequenz aus der vorigen Gleichung ist; ich hatte nämlich vorher (1906) die Tatsache entdeckt, dass wiederum das typische Salz in verschiedenen Solventien beim Sättigungspunkt den gleichen Dissoziationsgrad $\alpha_1 = \alpha_2 =$ konst. besitzt.

Zum drittenmal kam ich[1] (1913) zu derselben Gleichung beim Studium der Leitfähigkeitsanomalien in schwachen Ionisatoren. Hierbei durchläuft die Leitfähigkeitskurve mit zunehmender Verdünnung V ein Maximum (bei etwa $V = 1$—2 l) und alsdann ein Minimum, das für verschiedene Solventien und ein und dasselbe Salz bei sehr weit voneinander abstehenden Verdünnungen V liegt. Wiederum gelang es, diese Minimumpunkte der elektrischen Leitfähigkeitskurven durch die Rückbeziehung auf die Dielektrizitätskonstante des Mediums zu fassen und durch die Gleichung

$$E \cdot \sqrt[3]{V_{\text{min.}}} = \text{konst.}$$

vorherzubestimmen.

Und jetzt ist es dieselbe Gleichung, welche uns die Polymerieverhältnisse der nichtionisierten Molekeln in verschiedenen schwach ionisierenden Medien zahlenmässig auf die Verdünnung und Dielektrizitätskonstante zurückzuführen und zugleich die eben erwähnten Leitfähigkeitsminima zu deuten gestattet. Schon damals hatte ich anlässlich der Umkehr- oder Minimumpunkte in der Kurve: Leitfähigkeit—Verdünnung folgendes ausgesprochen: „Die binären Salze sind polymer; sie existieren auch in der Lösung, insbesondere bei grossen Konzentrationen und in schwachen Ionisierungsmitteln, als polymere Molekeln. Mit zunehmender Verdünnung tritt eine Depolymerisation ein, und bei den Umkehrpunkten scheint das nach den osmotischen Methoden ermittelte Molekulargewicht nahe dem normalen Wert (dem einfachen Molekulargewicht) zu liegen[2]." — Der Zahlenwert für die Konstante $E \cdot \sqrt[3]{V_{\text{min.}}}$ hatte sich damals für verschiedene Salze zu $E \cdot \sqrt[3]{V} = 31$—38·5 ergeben, im Mittel = etwa **35**. Augenscheinlich steht dieser Wert der gegenwärtig aus den Depolymerisationserschei-

[1] P. Walden, Bull. Acad. Sc., St.-Petersburg 1083 ff., 1102 (1913).

[2] Loc. cit. S. 1102 (1913).

nungen abgeleiteten Grösse $x \cdot E \cdot \sqrt[3]{V} = 36$ (als Mittel) nahe, bzw. ist mit der letzteren Zahl identisch. Und beim Polymeriegrad $x = 1$ erhielten wir oben den Mittelwert $E \cdot \sqrt[3]{V} = 34$—37. Wir können gegenwärtig wohl mit ausreichender Sicherheit das Eintreten des Minimums in der Leitfähigkeitskurve mit der normalen Molekulargrösse $M = 1$ in Relation setzen: der vorangehende Ast der Kurve: Leitfähigkeit λ_v — Verdünnung V gehört dem Gemisch verschieden polymerisierter Molekeln an, während das Gebiet der elektrolytischen Dissoziation normaler, einartiger Molekeln beim Minimumpunkt einsetzt.

Die Dielektrizitätskonstante E bedeutet den Zahlenwert, mit welchem wir die Kraftwirkung zwischen zwei entgegengesetzt elektrisch geladenen Kugeln in dem gegebenen Medium multiplizieren müssen, um die in der Luft wirkende Anziehungskraft zu erhalten. Da nun nach der Elektrostatik zwei entgegengesetzt elektrisch geladene Punkte sich um so schwächer anziehen, je grösser die Dielektrizitätskonstante E des dazwischen liegenden Mediums ist, so haben bekanntlich W. Nernst und J. J. Thomson (1893) gefolgert, dass dann auch die elektrolytische Dissoziation um so stärker sein muss, je grösser die Dielektrizitätskonstante des lösenden Mediums ist: die Ionen in diesem Lösungsmittel werden ja um so schwieriger zu neutralen Salzmolekeln sich wieder vereinigen können, je grösser die Schwächung der anziehenden Kräfte zwischen den entgegengesetzt elektrisch geladenen Ionen, d. h. je grösser die Dielektrizitätskonstante des Solvens ist.

Oben haben wir nun gesehen, dass sowohl für die Spaltung der einfachen neutralen Salzmolekeln in die elektrisch entgegengesetzt geladenen Ionen, als auch für die Spaltung der polymeren Salzmolekeln in einfachere „neutrale" Molekeln dieselbe quantitative Beziehung, d. h. bei gleichen Spaltungsgraden des gegebenen Salzes in verschiedenen Medien, dieselbe Gleichung gilt: falls

$$\alpha_1 = \alpha_2 \cdots = \text{konst. bzw. } x_1 = x_2 \cdots = \text{konst.},$$

dann ist

$$E \cdot \sqrt[3]{v} = \text{konst.}$$

Das dielektrische Medium (Lösungsmittel) beeinflusst also im gleichen Sinne und gleichen Betrage sowohl die Anziehungskraft zwischen den elektrisch entgegengesetzt geladenen Ionen, als auch die Bindekraft zwischen den Molekeln; im ersten Fall schwächt es die Wiedervereinigung

zu einfachen (neutralen) Molekeln, im andern — die Wiedervereinigung der einfacheren (neutralen) Molekeln zu höher polymeren Komplexen, in beiden Fällen verhindert es die Wiedervereinigung um so mehr, je grösser die Dielektrizitätskonstante E des Mediums ist. Die Wirkung des Dielektrikums auf die intramolekularen Vorgänge (z. B. $KJ \rightleftarrows K^{\cdot} + J'$) ist die gleiche, wie auf die intermolekularen Vorgänge, z. B.

$$(KJ)_x \text{ oder } K_x J_x \rightleftarrows xKJ.$$

Liegt es nun nicht nahe, in beiden Fällen bei der gleichen Wirkung des Dielektrikums auch die gleichgearteten, der Schwächung unterliegenden Anziehungskräfte vorauszusetzen?

Gehen wir auf diese Frage ein, so müssten wir konsequenterweise in beiden Fällen, bei der Ionenbildung und Depolymerisation, elektrische Anziehungskräfte voraussetzen und, hier wie dort, entgegengesetzt elektrisch geladene Spaltstücke, d. h. Ionen und elektrische Molekeln (teilweise oder ganz depolymerisiert), als in der Lösung vorhanden annehmen.

Diese Annahme würde uns dann dazu führen, dass die Gleichung der Depolymerisation in Analogie zur Ionenspaltung etwa folgendermassen lauten würde: z. B. binäres Kaliumjodid $(KJ)_2$:

$$(KJ)_2 \rightleftarrows (KJ)^{\cdot} + (KJ)',$$

analog bei der elektrolytischen Dissoziation:

$$KJ \rightleftarrows K^{\cdot} + J'.$$

Wir würden demnach in der Lösung zu positiv und negativ elektrisch geladenen Molekeln des Jodkaliums gelangen: wir hätten also Molekeln KJ, die chemisch-stofflich vollkommen identisch, jedoch elektrisch verschieden sind. Die „neutralen" polymeren Molekeln von typischen binären Salzen (im festen Zustande) erschienen demnach als eine Zusammenlagerung von mehr oder weniger zahlreichen, entgegengesetzt elektrisch geladenen Molekeln, deren jede wiederum aus den entgegengesetzt elektrisierten Ionen gebildet wird. Obgleich diese Schlussfolgerung unseren gewohnten Anschauungen zuwiderläuft, muss sie — so scheint es uns — auf Grund der dargelegten Wechselbeziehungen immerhin in Betracht gezogen werden.

Bei der Ionisation der Gase haben wir insofern einen ähnlichen Vorgang, als er auch z. B. aus einer zusammengesetzten Sauerstoffmolekel zwei stofflich identische, elektrisch jedoch entgegengesetzte Spaltstücke liefert:

$$O_2 \rightleftarrows O^{\cdot} + O'.$$

Ebenso wird nach Perrin gasförmige Salzsäure ionisiert, also

$$2HCl \rightleftarrows (HCl)^{\cdot} + (HCl)'.$$

Die Ionisation der Gase ist nun sehr ausgeprägt durch die Flamme, insbesondere wenn die Flamme den Dampf eines alkalischen oder erdalkalischen Salzes enthält. Von Arrhenius, Wilson, Moreau u. a. ist diese Erscheinung studiert worden, und die Erscheinung hat viele Analogien mit den Vorgängen in flüssigen Elektrolyten. Jene alkalischen Salze sind nun unsere binären typischen Elektrolyte, die gerade durch ihre hohe Polymerie ausgezeichnet sind. In der Flamme würde zuerst eine Depolymerisation jener polymeren Molekeln, also die Bildung von positiven und negativen Molekelionen auftreten, und da die negativen Ionen das Bestreben haben, das negative Elektron zu verlieren, so wäre der Grund für die Ionisation der umgebenden Luft gegeben. Das Vorhandensein von Molekelionen würde auch die elektrische Leitfähigkeit der Flamme solcher Metallsalze verständlich machen.

Wie nun die Gasionen den Wasserdampf kondensieren, indem jedes elektrische Zentrum die dampfförmigen Wassermolekeln anzieht, so könnten auch jene Molekelionen in der Lösung die Molekeln des Lösungsmittels, sei es Wasser, Alkohol, Chloroform usw., anziehen, um sich sammeln und sie elektrisch machen, d. h. sich solvatisieren oder eine Atmosphäre von Solvensmolekeln um sich bilden. Die Solvatation der gelösten Molekeln und der Ionen wird ja gegenwärtig allgemein als wahrscheinlich angenommen.

Falls nun in der Lösung bei der Depolymerisation solche Molekelionen, also Salzmolekeln mit entgegengesetzter elektrischer Ladung, sich bilden, dann müsste neben der Leitfähigkeit durch die gewöhnlichen Ionen noch eine andersgeartete Leitfähigkeit, nämlich eine solche durch jene elektrisch geladenen Molekeln vorhanden sein, sie wäre natürlich in den Gebieten erheblicher Konzentrationen zu suchen, wo solche polymere Molekeln und deren Depolymerisationsreaktionen vorhanden sind. Tatsächlich ist ja wiederholt schon die Vermutung ausgesprochen worden, dass in gewissen Fällen und im Hinblick auf gewisse Anomalien neben dem Transport der Elektrizität durch die Ionen noch ein Transport durch andersgeartete Stromleiter vorhanden sein könnte. Falls ganze Molekeln den Elektrizitätstransport besorgten, würde der Stromdurchgang keine chemische Änderung und Konzentrationsverschiebung (bei der Elektrolyse) bewirken. Hierzu könnte vielleicht teilweise die gute Leitung einiger festen Salze, namentlich

diejenige der **Metalloxyde, Metallsulfide** usw. gehören, — die Leitfähigkeit in solchen Fällen ist bisher als „metallische“ oder Elektronenleitfähigkeit bezeichnet worden. Hierher würden möglicherweise alle jenen „abnormen“ Elektrolyte gehören, welche in gewissen Lösungsmitteln gleichsam erst „geschaffen“ werden, da sie nach ihrer chemischen Konstitution keinerlei Ionen zu bilden imstande sind. Vorerst würden dann in solchen Fällen neue polymere Komplexe zwischen dem gelösten Nichtelektrolyten und dem nichtleitenden Medium sich bilden, die dann der Depolymerisation und Ionisation unterliegen könnten, analog den polymeren Salzmolekeln. Mit steigender Verdünnung erfolgt eine steigende Depolymerisation und damit eine Rückkehr des gelösten Nichtelektrolyten zu seinem Normalzustand, also die molekulare elektrische Leitfähigkeit ist in konzentrierten Lösungen messbar, sie nimmt mit der Verdünnung jedoch ab und nähert sich der Null. Namentlich die interessanten von W. **Plotnikoff** untersuchten Fälle solcher abnormen Elektrolyte könnten vielleicht hierher gehören, so z. B. Äthertribromid $(C_2H_5)_2O \cdot Br_3$ in Brom, Phosphorpentabromid PBr_5 in Brom, Jod J_2 in Brom usw. Schon vorher hatte P. **Walden** (1901 und 1903) eine Reihe solcher abnormen Elektrolyte entdeckt, so z. B. in Schwefeldioxydlösungen: Triphenylmethylchlorid $(C_6H_5)_3CCl$, Bromid und Jodid, Triphenylmethyl **Gombergs** $(C_6H_5)_3C$, Triphenylkarbinol $(C_6H_5)_3COH$, Jod J_2, Chlorjod JCl usw.

Man könnte demnach die **typischen starken Salze**, z. B. die binären Halogensalze der Alkalimetalle, als **hochpolymere Lösungsmittel für Neutronen** $\oplus\ominus$ ansehen. Namentlich im gelösten, dann auch im geschmolzenen und dampfförmigen Zustande erleiden die Neutronen in diesem Neutralsalzsystem eine weitgehende Dissoziation, wobei die polymeren Molekeln des Salzes sich in einfachere spalten und abwechselnd bald das negative, bald das positive Elektron, bzw. die positive und negative elektrische Ladung, aufnehmen, etwa in folgender Weise:

$$[(MeX)_4 + 2\oplus\ominus] \rightarrow [(MeX)_2 + 2\oplus] + [(MeX)_2 + 2\ominus] \rightarrow \underset{\oplus}{MeX} + \underset{\oplus}{MeX} + \underset{\ominus}{MeX} + \underset{\ominus}{MeX}.$$

Das Vorhandensein solcher entgegengesetzt elektrisch geladenen Molekeln, in grosser Konzentration und in einem dielektrischen Medium, könnte möglicherweise auch der Ausgangspunkt für die **elektrolytische Dissoziation** der gelösten Salzmolekeln in Ionen sein. Könnte nicht die Reaktion der Ionenbildung bei den **negativ** ge-

ladenen Salzmolekeln einsetzen, indem das negative Elektron ja relativ leicht sich loslöst und, da es z. B. zu den Halogenen eine grosse Affinität hat, das Halogenatom mit sich führt und zu einem Anion umgestaltet? Das nachgebliebene positiv elektroaffine Metallatom könnte dann ein positives Elektron von der benachbarten positiv geladenen Salzmolekel entnehmen und sich zum Kation umwandeln; die nun ihrerseits ohne elektrische Ladung verbliebene vorher positive Salzmolekel könnte, da sie ja ohnedies einen Vorrat von positiven und negativen Elektronen in sich birgt und durch den Fortgang des äusseren positiven Elektrons in ihrem Geichgewicht gelöst worden ist, in ein Kation und Anion zerfallen usw.

Jedenfalls meinen wir, dass die Bildung und Anhäufung in der Lösung solcher entgegengesetzt elektrisch geladenen Molekeln des Salzes, bei den übrigen günstigen Bedingungen für die Ionenbildung überhaupt, ursächlich mit dem Zustandekommen der Ionendissoziation verknüpft ist und mit zu den Wirkungen gehört, welche in der depolymerisierten und elektrisierten Salzmolekel die Ionenspaltungstendenz auslösen.

Dass das Salz aus dem Zustande der hochpolymeren Molekeln in den Zustand der wenig oder gar nicht polymerisierten Molekeln mit elektrischen Ladungen übergeht, würde dann möglicherweise mit den besonderen Kontraktionsverhältnissen in Verbindung stehen, welche ich auf Grund der hohen Dielektrizitätskonstanten E der typischen Salzmolekeln abgeleitet hatte[1]. Es ergab sich damals, dass das wahre, von den Salzmolekeln eingenommene Volum, gemessen durch den Ausdruck $u = \frac{E-1}{E+2}$, bei starken binären Salzen nahezu mit dem Volum $V = \frac{M}{d}$ zusammenfällt, also das Gesamtvolum V tatsächlich von den Molekeln ausgefüllt ist. Hieraus resultiert dann eine enorme Anhäufung der Molekeln in einem gegebenen Raum, eine Beschränkung der Schwingungsfreiheit und das Vorhandensein eines Zwangszustandes für alle Molekeln. Wie nun hochkomplexe organische Molekeln überhaupt die Tendenz zum Zerfall zeigen, insbesondere bei erhöhter Temperatur und vermindertem Druck, wie auch Atome von Elementen infolge der Anhäufung von Masse im engen Raum freiwillig sich dissoziieren (radioaktive Elemente) und dabei Elektronen aussenden, so

[1] P. Walden, Bull. Acad. Sc., St.-Petersburg 1065 (1912); Journ. Amer. Soc. XXXV, 1659 ff. (1913).

könnten auch jene Salzmolekeln, die ein Maximum der molekularen Akkumulation und damit auch eine Akkumulation von Neutronen ⊕⊖ bei einem Minimum der Schwingungsräume für Atome und Elektronen darstellen, einem freiwilligen Zerfall unterliegen, sobald durch das Auflösen der Molekularkomplexe die Loslösung aus dem früheren Molekularverbande und Zerstreuung der Salzpartikeln in einem relativ grossen Raum (im Lösungsmittel) ermöglicht wird.

Zusammenfassung der Hauptergebnisse.

1. Solvolytische Dissoziation sowie Polymerisation der gelösten Molekeln sind im Gebiete der nichtwässerigen Lösungen weitverbreitete Phänomene.

2. Beide Erscheinungen kommen gleichzeitig vor, insbesondere in den Lösungsmitteln mit geringer Dielektrizitätskonstante, oder ein und dasselbe Medium kann sowohl weitgehende Solvolyse, als auch hochgradige Polymerie begünstigen.

3. Die als vorzügliches disgregierendes Medium für organische Stoffe bekannte Essigsäure ist typischen binären Salzen gegenüber ein Solvens, das hochgradige Polymerie befördert.

4. Die höchsten Solvolysationsgrade kommen in Medien vor, welche praktisch Isolatoren sind (z. B. Naphtalin, Benzol, Chlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff), infolgedessen kann die solvolytische Dissoziation nicht auf Ionenbildung und Ionenmitwirkung zurückgeführt werden.

5. Auf den Solvolysationsgrad verschiedener Salze mit gemeinsamer Säure ist von augenscheinlichem Einfluss a) die Stärke der Base in dem Salz und b) die Affinität des Mediums zu einem der Komponenten des Salzes, d. h. die Fähigkeit des Lösungsmittels, seinerseits mit der Base oder Säure des Salzes Molekularverbindungen zu bilden.

6. Ein und dasselbe starke binäre Salz kann je nach dem Solvens alle Stufen der Polymerie durchlaufen, der Polymerie- (oder Assoziations-)grad x seiner Molekeln kann zwischen $x \sim \infty$ bis $x \lessdot 1$ schwanken, hierbei kommt

7. der Dielektrizitätskonstante E des Solvens eine entscheidende Rolle zu; der Polymeriegrad der Salzmolekeln ist um so grösser, je geringer die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist; quantitativ ergibt sich, dass

8. bei gleichen Polymeriegraden $x_1 = x_2 \cdots =$ konst. in verschiedenen Solventien, deren Dielektrizitätskonstanten E_1, E_2, $E_3 \ldots$ und die

zugehörigen Verdünnungen $v_1, v_2, v_3 \cdots$ sind, die Gleichung gilt

$$E_1 \cdot \sqrt[3]{v_1} = E_2 \cdot \sqrt[3]{v_2} \cdots = \text{konst.}$$

9. Auf verschiedene Polymeriegrade x übertragen, ergibt sich allgemein die angenäherte Beziehung

$$x \cdot E \cdot \sqrt[3]{v} \sim \text{konst.} \sim 36.$$

10. Da diese Beziehungen zwischen dem Grade der Depolymerisation der Salzmolekeln und der Dielektrizitätskonstante E des Solvens genau dieselben sind wie zwischen der elektrolytischen Dissoziation derselben Salzmolekeln in Ionisierungsmitteln, so werden schliesslich Betrachtungen über die Spaltung der polymeren Salzmolekeln in elektrisch entgegengesetzt geladene Molekeln angestellt, etwa nach dem Schema:

$$(MeX)_2 \longrightarrow \underset{\oplus}{(MeX)} + \underset{\ominus}{(MeX)}.$$

Riga, Polytechnikum. Juli 1919.
Rostock, Chem. Institut der Universität, Dezember 1919.

Über den Zusammenhang des nichtdissoziierten Anteils (1—α) der gelösten Salze mit der Dielektrizitätskonstante ε der Lösungsmittel.

Von

P. Walden.

(Eingegangen am 27. 9. 19.)

Das Interesse der elektrolytischen Dissoziationstheorie hat sich bisher wesentlich nur dem in Ionen zerfallenen Anteil α des Elektrolyten zugewandt, während der undissoziierte Bruchteil $(1-\alpha)$ ohne eingehendere Beachtung geblieben ist. In letzter Zeit sind jedoch immer mehr Tatsachen zutage getreten, welche die Rolle des undissoziierten Anteils keineswegs als eine unbedeutende, bzw. als die eines willigen Lieferanten für weitere Ionenmengen erscheinen lassen. So hat sich z. B. erwiesen, dass die undissoziierten Molekeln (in schlechtionisierenden Medien ist ihre Konzentration vorwaltend) die Dielektrizitätskonstante des ganzen flüssigen Systems und damit die Dissoziationstendenz bedeutend erhöhen[1]) und dadurch den α-Wert und die Dissoziationskonstante alterieren. Ferner hat sich ergeben, dass die Anomalien in der Kurve: Leitfähigkeit-Verdünnung, insbesondere das Auftreten eines Minimums, von dem Zustande des undissoziierten Anteils in der Lösung abhängt. Dass die Zahlenwerte der Leitfähigkeit λ_v und die Überführungszahlen von dem undissoziierten Anteil beeinflusst, daher auch die Angaben für die Dissoziationsgrade $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ in Mitleidenschaft gezogen werden, ist ebenfalls neuerdings hervorgehoben worden[2]). Und schliesslich haben wir zu zeigen versucht,

---

[1]) P. Walden, Bull. Acad. Soc., St. Petersburg 305—332, 1055—1086 (1912); Journ. Amer. Chem. Sc. **35**, 1649 (1913).

[2]) P. Walden, vgl. die sub 1) zitiert. Stellen, s. a. Lewis, Journ. Amer. Chem. Sc. **34**, 1644 (1912).

dass die Abweichungen der starken Elektrolyte vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetz $K_0 = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\,v}$ in den nichtwässerigen Lösungen direkt proportional sind dem Bruchteil des undissoziierten Salzes, indem sich ergab: $\frac{K_0}{(1-\alpha)} \sim$ konst. Schon 1914 gab B. v. Szyszkowski[1]) eine empirische Formel, welche die Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz in wässerigen Lösungen mit dem undissoziierten Bruchteil verbindet:

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} \cdot c = K_0 + K \cdot (c_0{}^{1/3})^m\,,$$

worin $c_0{}^{1/3}$ die lineare Konzentration der undissoziierten Molekeln, m einen zwischen 1 — 1·3 variierenden Exponenten und K den Aktivitätskoeffizienten der neutralen Molekeln bedeutet; die Bedeutung der anderen Bezeichnungen ist die gewöhnliche.

Gesetzmässige Beziehungen zwischen dem undissoziierten Anteil $(1-\alpha)$, der Verdünnung v und der Dielektrizitätskonstante ε des Lösungsmittels haben zuerst Sutherland[2]), und ausführlicher — unter Berücksichtigung der nichtwässerigen Lösungen — Mc Coy[3]) entwickelt. Der letztere Forscher ging dabei von der Gleichung $\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} =$ konst. aus, welche ich 1905 empirisch gefunden hatte[4]). Falls $\alpha_1 = \alpha_2 \ldots$ = konst. in verschiedenen Lösungsmitteln ist, so hatten wir folgende Werte gefunden, die wir durch die neuerdings ermittelten ergänzen:

$\alpha =$	0·47	0·50	0·66	0·67	0·83	0·85 — 0·86
$\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} =$	75	80	124	130	240	260.

Ziehen wir den undissoziierten Anteil $(1-\alpha)$ in Betracht und bilden das Produkt $(1-\alpha) \cdot \varepsilon \cdot \sqrt[3]{v}$, so gelangen wir zu folgenden Zahlenwerten:

$(1-\alpha) =$	0·53	0·50	0·34	0·33	0·17	0·15
$(1-\alpha)\,\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} =$	39·8	40·0	42·2	42·9	40·8	39·0,

im Mittel $(1-\alpha) \cdot \varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} \sim 41 \sim$ konst.

Dann folgt für ein gegebenes Lösungsmittel, wo $\varepsilon =$ konst., dass für den undissoziierten Anteil $(1-\alpha)$ die Gleichung gilt:

---

1) Meddel. K. Vetensk. Ak. Nobelinstitut 3, 2 (1914).

2) Phil. Mag. (6) 14, 19 (1907).

3) Journ. Amer. Chem. Sc. 30, 1074 (1908).

4) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie 54, 228 (1905/6).

$$(1-\alpha)\cdot\sqrt[3]{v}=\frac{(1-\alpha)}{c^{1/3}}=\text{konst.},\quad\text{oder}\quad(1-\alpha)=K\cdot c^{1/3},$$

d. h. der undissoziierte Anteil eines gelösten Elektrolyten ist direkt proportional der linearen Konzentration (oder der Entfernung) der gelösten Molekeln. In verschiedenen Lösungsmitteln gilt dann die Gleichung:

$$(1-\alpha)=\frac{K\cdot c^{1/3}}{\varepsilon}=41{\cdot}5\cdot\frac{c^{1/3}}{\varepsilon},$$

d. h. der undissoziierte Anteil ist direkt proportional der linearen Konzentration der gelösten Molekeln und umgekehrt proportional der Dielektrizitätskonstante ε des Lösungsmittels.

Mc Coy[1]) hat diese Formel abgeleitet, indem er meine Gleichung $\varepsilon\cdot\sqrt[3]{v}=$ konst. mit der Formel von Kohlrausch $\lambda_v=\lambda_\infty-K\cdot c^{1/3}$ kombiniert hat. Zur Prüfung benutzte Mc Coy hauptsächlich die wässerigen Lösungen, in denen er 29 Salze berücksichtigte, während für die nichtwässerigen (13 Lösungsmittel) nur der Mittelwert für das Salz $N(C_2H_5)_4J$ gegeben wird, ausserdem noch mit einigen Daten KJ und $LiNO_3$ belegt werden.

In unserer Absicht lag es nun, möglichst weitgehend das in der Literatur vorhandene Material auszunutzen, d. h. möglichst zahlreiche Lösungsmittel und die verschiedenartigen binären Salze heranzuziehen, um unter Mitteilung der einschlägigen Daten für α, bzw. $(1-\alpha)$ und die Verdünnungen v einen genauen Einblick in die herrschenden Verhältnisse zu gewinnen.

Zur Illustration der Bezeichnung $(1-\alpha)\cdot\varepsilon\sqrt[3]{v}\sim$ konst. haben wir 30 Lösungsmittel herangezogen, um das ganze Gebiet der eingehender untersuchten nichtwässerigen Ionisierungsmittel zu umfassen. Die Dielektrizitätskonstanten bewegen sich zwischen $\varepsilon=96$ bis 12·4, und die Konstanten $K=(1-\alpha)\sqrt[3]{v}$ in jedem Solvens steigen parallel von 0·43 bis auf 3·58. Augenscheinlich existiert für die aufgeführten binären Salze vom einfachen Typus die angenäherte Beziehung

$$(1-\alpha)\cdot\varepsilon\sqrt[3]{v}\sim 41{\cdot}5,$$

da die in der letzten Vertikalreihe verzeichneten Produkte um diesen Wert schwanken. Solches tritt uns besonders deutlich entgegen, wenn wir das ausführlich behandelte Lösungsmittel Methylalkohol betrachten. Für 17 verschiedene Elektrolyte sind hier 20 Werte des Produktes auf-

[1] Loc. cit.

geführt, und der Mittelwert aus denselben führt zu der Beziehung $K \cdot \varepsilon = 41$. Die Einzelwerte schwanken meist zwischen 38—44. Leider ist es nicht möglich, festzustellen, welcher Betrag dieser Schwankungen a) auf Kosten der individuellen Natur des Elektrolyten, b) auf Rechnung der individuellen Versuchsfehler oder abweichenden Messungsergebnisse einzelner Forscher zu setzen ist. Beide Faktoren spielen eine Rolle. Die Werte schwanken für ein und dasselbe Salz, wenn Messungsergebnisse verschiedener Autoren miteinander verglichen werden, z. B.

für $LiCl$ ...		für KBr	
$(1-\alpha)\sqrt[3]{v} =$ 1·10	Carrara,	1·21	Zelinsky,
„ $=$ 0·95	Serkov,	0·993	Carrara.

Es finden sich also Divergenzen bis zu 20%.

Der Einfluss der Natur der einzelnen Salze lässt sich veranschaulichen, wenn wir die gleichzeitigen Messungen ein und desselben Autors an verschiedenen Elektrolyten zur Berechnung benutzen, z. B.

	$LiCl$ →	$NaCl$ →	KCl	$NaCl$ →	$NaBr$ →	NaJ
$(1-\alpha)\sqrt[3]{v} =$	1·10	1·05	1·14	1·05 >	1·01 >	ca. 1·0
	(nach Carraras Daten).			(nach Carrara).		

	KCl →	KBr →	KJ
$(1-\alpha)\sqrt[3]{v} =$	1·14 >	0·99 >	0·88
	(nach Carrara).		

	LiJ →	NaJ →	KJ
$(1-\alpha)\sqrt[3]{v} =$	1·10 >	ca. 1·0 >	0·88
	(nach Carrara).		

Legen wir die miteinander vergleichbaren Daten Carraras den Berechnungen zugrunde, so finden wir, dass der undissoziierte Bruchteil $(1-\alpha)$, bzw. die Konstante $(1-\alpha)\sqrt[3]{v}$ abnimmt (bei gleichem Kation)

vom *Cl*- zum Brom- zum Jodion, bzw.
bei gleichem Anion: vom *Li*- zum *Na*- zum *K*-Ion,

d. h. entsprechend der zunehmenden Elektroaffinität (nach Abegg und Bodländer) der Anionen, bzw. Kationen.

Die Hauptquelle für die vorhin erwähnten Divergenzen in den Zahlenwerten von K liegt wohl darin, dass der Grenzwert λ_∞ für ein und dasselbe Salz in einem gegebenen Solvens bei den verschiedenen

Autoren eine verschiedene Grösse besitzt, obwohl die Leitfähigkeitswerte λ_v für die einzelnen Verdünnungen bei allen Autoren praktisch zusammenfallen. Um dies zu illustrieren, nehmen wir eins der gewöhnlichsten Salze Jodkalium *KJ* in Aceton:

die Grenzleitfähigkeit μ_∞ bei 25° (in rezipr. Siem.) beträgt

$\mu_\infty = 141{\cdot}6$	$153{\cdot}6$	$168{\cdot}5$	$> 263{\cdot}0$
Jones u. Bingham	Carrara	Dutoit u. Levrier	Lemme
(1905)	(1897)	(1905)	(1897).

Die Bedeutung der nachfolgenden Bezeichnungen ist leicht verständlich:

t = Versuchstemperatur,

λ_∞ = Grenzwert der Leitfähigkeit in rezipr. Ohms, wo mit P.W. bezeichnet, da ist er von mir extrapoliert worden,

v = Verdünnung in Litern, enthaltend ein Gramm-Mol,

λ_v = die molekulare Leitfähigkeit (in rezipr. Ohms) bei der Verdünnung v,

$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ = Dissoziationsgrad,

$(1 - \alpha)$ = undissoziierter Bruchteil,

$K = (1 - \alpha) \cdot \sqrt[3]{v}$.

1. Methylalkohol CH_3OH als Lösungsmittel.

Ia. *KJ*[1]). $t = 25°$. $\lambda_\infty = $ **117·1**.

$v =$	42·8	85·6	171·2	342·4	685
$\lambda_v =$	84·4	90·4	95·6	100·2	103·9
$\alpha =$	0·721	0·772	0·816	0·855	0·887
$(1-\alpha) =$	0·279	0·228	0·184	0·145	0·113
$K =$	0·98	1·01	1·02	1·02	1·00

$(1 - \alpha)\sqrt[3]{v} = K = 1{\cdot}01$.

Ib. *KJ*[2]). $t = 25°$. $\lambda_\infty = $ **117·4**.

$v =$	50	100	200	500	1000
$\lambda_v =$	79·4	86·3	91·9	98·5	102·4
$\alpha =$	0·68	0·735	0·783	0·839	0·872
$(1-\alpha) =$	0·32	0·265	0·217	0·161	0·128
$K =$	1·18	1·23	1·27	1·28	1·28

$K = 1{\cdot}25$.

---

[1]) Philip u. Courtman, Journ. Chem. Soc. **97**, 1268 (1910).

[2]) Fischler, Zeitschr. Elektroch. **1913**. 127.

Ic. KJ[1]. $t = 25°$. $\mu_\infty = \mathbf{111}$ (extrap. von P. W.).

$v =$	—	200	400	800	1600
$\mu_v =$	90·9	—	94·8	98·0	100·8
$\alpha =$	0·819	0·854	—	0·883	0·908
$(1-\alpha) =$	0·181	0·146	—	0·117	0·092
$K =$	1·06	1·08	—	1·09	1·08

$K = 1{\cdot}08.$

IIa. $N(C_2H_5)_4J$. $t = 25°$. $\lambda_\infty = \mathbf{124}$[2].

$v =$	12	24	48	100	200	1024	3200
$\lambda_v =$	64·48	73·49	82·22	90·5	98·1	108·5	113
$\alpha =$	0·52	0·59	0·663	0·73	0·79	0·88	0·91
$(1-\alpha) =$	0·48	0·41	0·337	0·27	0·21	0·12	0·09
$K =$	1·10	1·18	1·23	1·25	1·23	1·21	1·32

$K = 1{\cdot}22.$

IIb. $N(C_2H_5)_4J$[3]. $t = 25°$. $\lambda_\infty = \mathbf{127{\cdot}2}$.

$v =$	50·9	101·9	204	408	813	1640
$\lambda_v =$	84·9	93·4	100·6	105·9	109·8	114·5
$\alpha =$	0·668	0·734	0·791	0·834	0·863	0·900
$(1-\alpha) =$	0·332	0·266	0·209	0·166	0·137	0·100
$K =$	1·23	1·24	1·23	1·23	1·28	1·18

$K = 1{\cdot}23.$

III. Jodwasserstoff HJ (P. W.). $t = 25°$. $\lambda_\infty = \mathbf{165}$.

$v =$	50	100	200	400	800
$\lambda_v =$	119·0	126·8	134·7	141·3	145·6
$\alpha =$	0·721	0·769	0·816	0·856	0·885
$(1-\alpha) =$	0·279	0·231	0·184	0·144	0·115
$K =$	1·03	1·07	1·08	1·06	1·07

$K = 1{\cdot}07.$

IV. $N(CH_3)_4J$[4]. $t = 25°$. $\lambda_\infty = \mathbf{133}$.

$v =$	60	120	240	480	960	1920
$\lambda_v =$	89·43	99·17	105·9	111·6	115·8	119·1
$\alpha =$	0·672	0·746	0·796	0·839	0·871	0·895
$(1-\alpha) =$	0·328	0·254	0·204	0·161	0·129	0·105
$K =$	1·34	1·25	1·27	1·26	1·27	1·30

$K = 1{\cdot}27.$

---

[1] Jones u. Schmidt, The Freezing-Point etc., 145 (Monographie) (1913).
[2] Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 136 (1905).
[3] Philip u. Courtman, Journ. Chem. Soc. **97**, 1268 (1910).
[4] Walden, Извѣстія Акад. Наукъ 435 (1913).

Va. *KBr*[1]. $t = 25°$, $\mu_\infty = \mathbf{110}$ (extrap. P. W.).

$v =$	64	128	256	512	32	1024
$\mu_v =$	76·7	83·6	88·96	93·3	69·0	97·3
$\alpha =$	0·697	0·760	0·809	0·846	0·627	0·884
$(1-\alpha) =$	0·303	0·240	0·191	0·154	0·373	0·116
$K =$	1·21	1·21	1·21	1·23	1·19	1·11

$K = 1·21$.

Vb. *KBr*[2]. $t = 25°$. $\mu_\infty = \mathbf{99·2}$ (P. W.).

$v =$	16	32	64	128	256	512
$\mu =$	60·7	68·2	74·6	79·55	83·60	86·9
$\alpha =$	0·612	0·687	0·752	0·802	0·843	0·875
$(1-\alpha) =$	0·388	0·313	0·248	0·198	0·157	0·125
$K =$	0·978	0·994	0·992	0·998	0·997	1·000

$K = 0·993$.

VI. *KCl*[2]. $t = 25°$. $\mu_\infty = \mathbf{98}$ (P. W.).

$v =$	64	128	256	512	1024
$\mu =$	—	—	—	—	—
$\alpha =$	0·725	0·776	0·818	0·854	0·888
$(1-\alpha) =$	0·275	0·224	0·182	0·146	0·112
$K =$	1·10	1·13	1·16	1·17	1·13

$K = 1·14$.

VII. *NaCl*[2]. $t = 25°$. $\mu_\infty = \mathbf{94}$ (P. W.).

$v =$	64	128	256	512	1024
$\mu_v =$	69·6	74·3	78·1	81·8	85·6
$\alpha =$	0·740	0·791	0·831	0·870	0·900
$(1-\alpha) =$	0·260	0·209	0·169	0·130	0·100
$K =$	1·04	1·05	1·07	1·04	1·01

$K = 1·05$.

VIII. *NaBr*[2]. $t = 25°$. $\mu_\infty = \mathbf{94·5}$ (P. W.).

$v =$	64	128	256	512	1024
$\mu_v =$	71·0	75·5	80·1	82·8	84·6
$\alpha =$	0·751	0·799	0·848	0·875	0·895
$(1-\alpha) =$	0·249	0·201	0·152	0·125	0·105
$K =$	1·00	1·01	0·97	1·00	1·06

$K = 1·01$.

---

[1]) **Zelinsky** u. **Krapiwin**, Zeitschr. f. physik. Chemie **21**, 38 (1896).
[2]) **Carrara**, Gazz. chim. **26** I, 139 (1896).

IX. *NaJ*[1]. $t = 25°$. $\mu_\infty = 94$ (P. W.).

$v =$	64	128	256	512	1024
$\mu_v =$	73·1	77·3	79·9	82·15	84·1
$\alpha =$	0·778	0·823	0·850	0·874	0·894
$(1-\alpha) =$	0·222	0·177	0·150	0·126	0·106
$K =$	0·89	0·84	0·95	1·01	1·07

$K =$ ca. 1·0.

Xa. *LiCl*[1]. $t = 25°$. $\mu_\infty = 81·3$ (P. W.).

$v =$	16	64	128	256	512
$\mu_v =$	48·0	59·6	63·9	67·0	69·7
$\alpha =$	0·590	0·733	0·786	0·824	0·857
$(1-\alpha) =$	0·410	0·267	0·214	0·176	0·143
$K =$	(1·03)	1·07	1·08	1·12	1·14

$K = 1·10$.

Xb. *LiCl*[2]. $t = 25°$. $\lambda_\infty = 89$ (P. W.).

$v =$	50	100	500	1000	2000
$\lambda_v =$	67·0	71·3	78·5	80·2	82·0
$\alpha =$	0·753	0·801	0·882	0·901	0·921
$(1-\alpha) =$	0·247	0·199	0·118	0·099	0·079
$K =$	0·91	0·92	0·94	0·99	0·99

$K = 0·95$.

XI. $N(CH_3)_4NO_3$[3]. $t = 25°$. $\lambda_\infty = 128$.

$v =$	50	100	200	400	800
$\lambda_v =$	84·6	93·5	100·5	105·9	110·2
$\alpha =$	0·661	0·731	0·785	0·827	0·861
$(1-\alpha) =$	0·339	0·269	0·215	0·173	0·139
$K =$	1·249	1·249	1·257	1·274	1·290

$K = 1·264$.

XII. $N(CH_3)_4CNS$[3]. $t = 25°$. $\lambda_\infty = 131$.

$v =$	50	100	200	400	800
$\lambda_v =$	86·65	95·7	103·5	109·2	113·6
$\alpha =$	0·661	0·731	0·790	0·833	0·867
$(1-\alpha) =$	0·339	0·269	0·210	0·167	0·133
$K =$	1·249	1·249	1·228	1·231	1·235

$K = 1·238$.

---

[1] Carrara, Gazz. chim. **26** I, 139 (1896).
[2] Serkov, Журн. Р. Ф. Н. Общ. XL, 12. (Sep.-Abdr.) 1909.
[3] Walden, Изв. Акад. Наукъ 577—579 (1913).

XIII. $NaOCH_3$ (Na in CH_3OH)[1]. $t = 18°$. $\lambda_\infty = \mathbf{91}$ (P. W.).

$v =$	64	128	256	512
$\lambda_v =$	66	70·4	74·5	77·9
$\alpha =$	0·725	0·774	0·819	0·856
$(1-\alpha) =$	0·275	0·226	0·181	0·144
$K =$	1·10	1·14	1·15	1·15

$K = 1·14.$

XIV. Trichloressigsaures Natrium CCl_3COONa[2]. $t = 25°$. $\mu_\infty = \mathbf{81·8}$ (P. W.).

$v =$	32	64	128	256	512	1024
$\mu_v =$	52·7	58·6	63·6	67·3	70·2	71·7
$\alpha =$	0·645	0·717	0·778	0·822	0·858	0·876
$(1-\alpha) =$	0·355	0·283	0·222	0·178	0·142	0·124
$K =$	1·127	1·132	1·119	1·130	1·136	1·250

$K = 1·13.$

XV. NH_4Br[3]. $t = 25°$. $\mu_\infty = \mathbf{110}$ (P. W.)

$v =$	32	64	128	256	512	1024
$\mu_v =$	72·1	79·6	85·8	90·9	95	98·2
$\alpha =$	0·656	0·723	0·780	0·826	0·864	0·893
$(1-\alpha) =$	0·344	0·277	0·220	0·174	0·136	0·107
$K =$	1·097	1·108	1·109	1·105	1·088	1·079

$K = 1·098.$

XVI. NH_4Cl[2]. $t = 25°$. $\mu_\infty = \mathbf{103}$ (P. W.)

$v =$	32	64	128	256	512	1024	2048
$\mu_v =$	66·9	74·7	80·3	84·7	90	91·7	93·4
$\alpha =$	0·649	0·725	0·780	0·822	0·874	0·890	0·906
$(1-\alpha) =$	0·351	0·275	0·220	0·178	0·126	0·110	0·094
$K =$	1·114	1·100	1·109	1·130	1·008	1·109	1·194

$K = 1·11.$

XVII. $LiNO_3$[4]. $t = 25°$. $\lambda_\infty = \mathbf{104·3}$ (P. W.).

$v =$	50	100	200	500	2000
$\lambda_v =$	72·0	78·6	84·0	88·6	95·7
$\alpha =$	0·690	0·753	0·805	0·850	0·917
$(1-\alpha) =$	0·310	0·247	0·195	0·150	0·083
$K =$	1·142	1·146	1·140	1·191	1·046

$K = 1·14.$

---

[1]) S. Tijmstra, Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 350 (1904).
[2]) Carrara, Gazz. chim. loc. cit. 137, 148.
[3]) Zelinsky u. Krapiwin, loc. cit.
[4]) S. Serkov, loc. cit.

XVIII. LiJ[1]. $t = 25°$. $\lambda_\infty = 105$ (P. W.).

$v =$	20	50	100	500	1000	2000
$\lambda_v =$	63·4	74·4	80·0	89·4	93·7	96·2
$\alpha =$	0·604	0·708	0·762	0·852	0·892	0·916
$(1-\alpha) =$	0·396	0·292	0·238	0·148	0·108	0·084
$K =$	1·08	1·08	1·11	1·17	1·08	1·06

$K = 1{\cdot}10.$

XIX. $KCNS$[2]. $t = 25°$. $\mu_\infty = 110{\cdot}4$.

$v =$	1600	3200	12800	25600
$\mu_v =$	98·3	101·0	103·7	106·3
$\alpha =$	0·899	0·915	0·939	0·964
$(1-\alpha) =$	0·101	0·085	0·061	0·036
$K =$	1·18	1·25	1·43	1·06

$K = 1{\cdot}23.$

XX. Salzsäure HCl[3]. $t = 25$. $\lambda_\infty = 192$.

$v =$	10	20	40	80	160	320	640
$\alpha =$	0·601	0·672	0·734	0·791	0·836	0·871	0·895
$(1-\alpha) =$	0·399	0·328	0·266	0·209	0·164	0·129	0·105
$K = (1-\alpha)\sqrt[3]{v} =$	0·86	0·87	0·91	0·90	0·87	0·88	0·91

$K = 0{\cdot}89.$

Zusammenstellung der Konstanten $K = (1-\alpha)\sqrt[3]{v}$ in Methylalkohol.

Im ganzen haben wir 19 typische binäre Elektrolyte in methylalkoholischer Lösung betrachtet und 24 Einzelwerte für sie ermittelt. Ihnen reihen wir noch an das Produkt: $\varepsilon \cdot (1-\alpha)\sqrt[3]{v}$, in dem wir für die Dielektrizitätskonstante ε des Methylalkohols den Wert $\varepsilon = 35{\cdot}4$ einsetzen. (Die Salzsäure fällt hierbei heraus.)

Es muss hervorgehoben werden, dass für die tabellierten 19 typischen binären Elektrolyte in Methylalkohol die Zahlenwerte für $(1-\alpha)\sqrt[3]{v} = K$ im allgemeinen zwischen

$$K = 1{\cdot}0 - 1{\cdot}25$$

schwanken. Andererseits kann nicht unerwähnt bleiben, dass zuweilen für ein und dasselbe einfache Salz, je nach dem Experimentator, ebenso grosse Diskrepanzen auftreten, z. B.

---

[1]) S. Serkov, loc. cit.

[5]) Jones-Kreider, loc. cit., p. 91 (1913).

[6]) Goldschmidt u. Thuesen, Zeitschr. f. physik. Chemie 81, 32 (1913).

KJ, nach Philip . . . . $K = 1{\cdot}01$
KJ, „ Jones . . . . $K = 1{\cdot}08$
KJ, „ Fischler . . . $K = 1{\cdot}25$.

Dementsprechend weist auch das Produkt $K \cdot \varepsilon$ Schwankungen auf, die in dieselben Grenzen fallen. Als Mittelwert aus 23 Einzeldaten ergibt sich aber die Grösse

$$K \cdot \varepsilon = (1 - \alpha) \cdot \varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} = 40 \pm 5.$$

Bei ein und demselben Anion ist für die Grösse von K ein Ansteigen in der Reihenfolge

$$LiCl < NaCl < KCl,$$

bei demselben Kation aber in der Reihenfolge von

$$NaCl > NaBr > NaJ$$

oder

$$KCl > KBr > KJ$$

wahrzunehmen.

	$(1-\alpha)\sqrt[3]{v} = \text{konst.}$	$(1-\alpha) \cdot \varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} = K \cdot \varepsilon$
HJ	1·07	37·9
KJ	1·01 Philip	35·8
KJ	1·08 Jones	38·2
KJ	1·25 Fischler	44·3
KBr	0·993 Carrara	35·2
KBr	1·21 Zelinsky	42·8
KCl	1·14	40·4
$KCNS$	1·23	43·5
(NaJ	ca. 1·0	35·4)
$NaBr$	1·01	35·8
$NaCl$	1·05	37·2
LiJ	1·10	38·9
$LiCl$	1·09	38·6
$LiCl$	0·95	
$LiNO_3$	1·14	40·4
NH_4Br	1·10	38·9
NH_4Cl	1·11	39·3
$N(CH_3)_4J$	1·27	44·9
$N(C_2H_5)_4J$	1·22 Walden	43·2
$N(C_2H_5)_4J$	1·23 Philip	43·5
$N(CH_3)_4NO_3$ . . .	1·26	44·6
$N(CH_3)_4CNS$ . . .	1·24	43·9
CH_3ONa	1·14	40·4
CCl_3COONa . . .	1·13	40·0
		im Mittel: 40 ± 5.

2. Äthylalkohol, C_2H_5OH, als Lösungsmittel.

KJ[1]. $t = 15^\circ$. $\lambda_\infty = 51{\cdot}4$.

$v =$	136·7	273·5	547	1094
$\lambda_v =$	35·1	38·3	41·1	43·3
$\alpha =$	0·683	0·746	0·800	0·842
$(1-\alpha) =$	0·317	0·254	0·200	0·158
$K =$	1·63	1·65	1·64	1·59

$K = 1{\cdot}64$.

KJ[2]. $t = 25^\circ$. $\lambda_\infty = 53$.

$v =$	64	128	256	512	2048
$\lambda_v =$	30·44	34·94	38·18	41·30	43·49
$\alpha =$	0·574	0·66	0·72	0·78	0·86
$(1-\alpha) =$	0·426	0·34	0·28	0·22	0·14
$K =$	1·70	1·71	1·78	1·76	1·78

$K = 1{\cdot}75$.

KJ[3]. $t = 25^\circ$. $\mu_\infty = 49{\cdot}5$ (P. W.).

$v =$	100	200	400	800	1600
$\mu_v =$	31·9	35·4	37·9	40·8	42·6
$\alpha =$	0·644	0·715	0·766	0·824	0·861
$(1-\alpha) =$	0·356	0·285	0·234	0·176	0·139
$K =$	1·65	1·67	1·73	1·64	1·63

$K = 1{\cdot}66$.

KJ[4]. $t = 18^\circ$. $\mu_\infty = 39{\cdot}4$.

$v =$	500	1000	2000
$\mu_v =$	34·3	36·1	37·3
$\alpha =$	0·868	0·916	0·945
$(1-\alpha) =$	0·132	0·084	0·055
$K =$	1·05	0·84	0·69

$K \gtrless 1{\cdot}5$.

KJ[5]. $t = 25^\circ$. $\lambda_\infty = 48{\cdot}5$.

$v =$	64	500	1000
$\lambda_v =$	31·1	41·4	44·0
$\alpha =$	0·641	0·855	0·908
$(1-\alpha) =$	0·359	0·145	0·092
$K =$	1·54	1·15	0·92

$N(C_2H_5)_4J$[1]. $t = 25^\circ$. $\lambda_\infty = 57{\cdot}1$.

$v =$	113·6	227·2	454·4	909
$\lambda_v =$	32·8	37·5	41·7	44·8
$\alpha =$	0·574	0·657	0·730	0·785
$(1-\alpha) =$	0·423	0·343	0·270	0·215
$K =$	2·02	2·09	2·08	2·08

$K = 2{\cdot}07$.

---

[1]) Philip u. Courtman, loc. cit.
[2]) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 136, 137 (1905).
[3]) Jones u. Schmidt, loc. cit., 145 (1913).
[4]) Dutoit u. Rappeport, Journ. Chim. Phys. **6**, 545 (1908).
[5]) Turner, The Amer. Chem. Journ. **40**, 570 (1908).

$N(C_2H_5)_4J$[1]. $t = 25°$. $\lambda_\infty = 59$.

$v =$	64	128	256	512	1024
$\lambda_v =$	28·87	34·08	38·9	43·18	46·6
$\alpha =$	0·490	0·569	0·654	0·726	0·790
$(1-\alpha) =$	0·510	0·431	0·346	0·274	0·210
$K =$	2·04	2·17	2·20	2·19	2·12

$K = 2·14$.

NaJ[2]. $t = 25°$. $\lambda_\infty = 53$ (P. W.).

$v =$	100	200	500	1000
$\lambda_v =$	36·5	38·1	40·9	44·2
$\alpha =$	0·689	0·719	0·772	0·834
$(1-\alpha) =$	0·311	0·281	0·228	0·166
$K =$	1·44	1·64	1·81	1·66

$K = 1·64$.

$N(C_2H_5)_2H_2Cl$[3]. $t = 25°$. $\mu_\infty = 38·5$.

$v =$	20	40	80	160
$\mu_v =$	15·6	18·9	22·6	26·9
$\alpha =$	0·405	0·491	0·587	0·699
$(1-\alpha) =$	0·595	0·509	0·413	0·301
$K =$	1·62	1·74	1·78	1·63

$K = 1·70$.

LiJ[2]. $t = 25°$. $\lambda_\infty = 45·6$ (P. W.).

$v =$	200	500	1000	2000
$\lambda_v =$	32·7	35·8	38·0	39·6
$\alpha =$	0·712	0·785	0·833	0·868
$(1-\alpha) =$	0·288	0·215	0·167	0·132
$K =$	1·68	1·71	1·67	1·66

$K = 1·68$.

LiJ[4]. $t = 18°$. $\mu_\infty = 38·0$ (P. W.).

$v =$	250	500	4000	8000	16000
$\mu_v =$	29·3	31·2	33·5	34·0	34·4
$\alpha =$	0·771	0·821	0·910	0·926	0·934
$(1-\alpha) =$	0·229	0·179	0·090	0·074	0·066
$K =$	1·45	1·42	1·43	1·48	1·66

$K = 1·49$.

---

[1] P. Walden, Zeitschr. f. phys. Chemie **54**, 136, 137 (1905).
[2] S. Serkov, loc. cit.
[3] J. Walker u. Hambly, loc. cit., S. 66.
[4] Dutoit u. Rappeport, Journ. Chim. Phys. **6**, 545 (1908).

KBr[1]. $t = 18°$. $\mu_\infty = \mathbf{42 \cdot 3}$.

$v =$	500	1000	2000
$\mu_v =$	33·8	36·0	37·2
$\alpha =$	0·800	0·851	0·880
$(1-\alpha) =$	0·200	0·149	0·120
$K =$	1·59	1·49	1·51

$K = 1{\cdot}53$.

KBr[2]. $t = 25°$. $\lambda_\infty = \mathbf{50 \cdot 6}$.

$v =$	128	256	512	1024
$\lambda_v =$	32·07	35·87	39·11	41·48
$\alpha =$	0·634	0·709	0·773	0·820
$(1-\alpha) =$	0·366	0·291	0·227	0·180
$K =$	1·85	1·85	1·82	1·82

$K = 1{\cdot}83$.

$KAg(CN)_2$[2]. $t = 25°$. $\lambda_\infty = \mathbf{49 \cdot 8}$.

$v =$	128	256	512	1024	4096
$\lambda_v =$	35·62	38·65	41·27	43·05	45·25
$\alpha =$	0·715	0·776	0·829	0·865	0·909
$(1-\alpha) =$	0·285	0·224	0·171	0·135	0·091
$K =$	1·43	1·42	1·37	1·36	1·46

$K = 1{\cdot}41$.

HCl[3]. $t = 18°$. $\mu_\infty = \mathbf{62}$ (P. W.)

$v =$	33·1	66·2	132·4	264·8	530
$\mu_v =$	31·6	37·15	42·24	46·98	51·1
$\alpha =$	0·509	0·599	0·681	0·758	0·824
$(1-\alpha) =$	0·491	0·401	0·319	0·242	0·176
$K =$	1·58	1·62	1·63	1·55	(1·42)

$K = 1{\cdot}60$.

KOH[4]. $t = 18°$. $\lambda_\infty = \mathbf{89}$ (P. W.).

$v =$	59·5	119·1	297·6	595·2
$\lambda_v =$	23·62	26·3	29·6	31·4
$\alpha =$	0·606	0·674	0·760	0·804
$(1-\alpha) =$	0·394	0·326	0·240	0·196
$K =$	1·54	1·60	1·60	1·65

$K = 1{\cdot}60$.

---

[1]) Dutoit, loc. cit.

[2]) L. Pissarjewsky, loc. cit.

[3]) M. Wildermann, Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 242 (1894).

[4]) E. Hägglund, Journ. Chem. Phys. **10**, 212 (1912).

Leider muss auch hier hervorgehoben werden, dass die Messungsergebnisse verschiedener Forscher nicht immer zu übereinstimmenden α-Werten, also auch $(1-\alpha)$-Werten führen; wenn man z. B. das Salz Jodkalium KJ herausgreift, bzw. LiJ und KBr, so erkennt man unschwer, dass für ein und denselben Elektrolyten, je nach dem Experimentator, die Konstanten bis zu $\gtreqless 20\,\%$ von einander abweichen, trotzdem sie einzeln innerhalb weiter Verdünnungen eine befriedigende Konstanz zeigen. Die Ursache für diese Verschiedenheit liegt auch hier in der Auswertung der Grenzleitfähigkeit, die bei den verschiedenen Forschern verschieden gehandhabt wird.

Zusammenstellung der Werte $(1-\alpha)\sqrt[3]{v}=K$ in Äthylalkohol.

Im Nachstehenden stellen wir die soeben einzeln betrachteten Elektrolyte übersichtlich zusammen. Gleichzeitig tabellieren wir noch die Produkte $K\cdot\varepsilon=\varepsilon\cdot(1-\alpha)\sqrt[3]{v}$, indem wir für die Dielektrizitätskonstante des Äthylalkohols $\varepsilon=25{\cdot}4$ setzen.

	$(1-\alpha)\sqrt[3]{v}$	$(1-\alpha)\,\varepsilon\cdot\sqrt[3]{v}$	Autoren
Jodkalium KJ	1·64	41·7	Philip u. Courtman
„ KJ	1·75	44·5	P. Walden
„ KJ	1·66	42·2	Jones u. Schmidt
Jodnatrium NaJ	1·64	41·7	Serkov
Jodlithium LiJ	1.68	42·7	Serkov
„ LiJ	1·49	37·8	Dutoit u. Rappeport
Bromkalium KBr	1·53	38·9	Dutoit
„ KBr	1·83	46·5	Pissarjewsky
Kaliumsilbercyanid $KAg(CN)_2$.	1·41	35·8	Pissarjewsky
Diäthylammoniumchlorid $N(C_2H_5)_2H_2Cl$	1·70	43·1	J. Walker u. Hambly
Kalihydrat KOH	1·60	40·6	Hägglund
Chlorwasserstoff HCl . . .	1·60	40·6	Wildermann
		Mittelwert **41·3**	
Tetraäthylammoniumjodid $N(C_2H_5)_4J$	2·07 2·14	53·3	Philip u. Courtmann Walden

Als annähernden Mittelwert aus den Angaben für 8 verschiedene Elektrolyte können wir hier die Zahl 41·3 ableiten, also

$$(1-\alpha)\cdot\varepsilon\cdot\sqrt[3]{v}\sim 41{\cdot}3.$$

3. Äthylenglycol, $\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$.

$N(C_2H_5)_4J$[1]. $t = 25°$. $\lambda_\infty = 8.0$.

$v =$	32	64	128	512	1024
$\alpha =$	0·68	0·73	0·77	0·85	0·89
$(1 - \alpha) =$	0·32	0·27	0·23	0·15	0·11
$K =$	(1·02)	1·08	1·16	1·20	1·11

$K = 1·14$.

4. Glycerin, $CH_2(OH)CH(OH)CH_2(OH)$.

NH_4J[2]. $t = 25°$. $\mu_\infty = 0.44$.

$v =$	50	100	800	1600
$\mu_v =$	0·359	0·369	0·404	0·413
$\alpha =$	0·816	0·839	0·918	0·939
$(1 - \alpha) =$	0·184	0·161	0·082	0·061
$K =$	0·68	0·75	0·76	0·71

$K = 0·73$.

5. Aceton, CH_3COCH_3.

NaJ[3]. $t = 25°$. $\lambda_\infty = 184.8$.

$v =$	50	100	200	500	1000	2000
$\alpha =$	0·523	0·605	0·692	0·765	0·814	0·857
$(1 - \alpha) =$	0·477	0·395	0·308	0·235	0·186	0·143
$K =$	1·76	1·83	1·80	1·87	1·86	1·80

$K = 1·83$.

LiJ[3]. $t = 25°$. $\lambda_\infty = 181$.

$v =$	50	100	200	1000	2000
$\alpha =$	0·459	0·547	0·630	0·791	0·833
$(1 - \alpha) =$	0·541	0·453	0·370	0·209	0·167
$K =$	1·99	2·10	2·16	2·09	2·10

$K = 2·08$.

$N(C_5H_{11})_4J$[1]. $t = 25°$. $\lambda_\infty = 180$.

$v =$	100	200	400	800	1600
$\alpha =$	0·533	0·618	0·694	0·760	0·811
$(1 - \alpha) =$	0·467	0·382	0·306	0·240	0·189
$K =$	2·17	2·23	2·26	2·23	2·21

$K = 2·22$.

---

[1]) P. Walden, loc. cit., 138 (1905).
[2]) H. C. Jones u. P. B. Davis (1913).
[3]) Serkov, loc. cit.

6. Methyläthylketon, $CH_3COC_2H_5$[1]).

KJ. $t = 25°$. $\lambda_\infty = \mathbf{115 \cdot 5}$.

$v =$	480·6	961·5	1923	3846
$\alpha =$	0·707	0·766	0·816	0·861
$(1-\alpha) =$	0·293	0·234	0·184	0·139
$K =$	2·30	2·31	2·29	2·18

$K = 2 \cdot 3$.

7. Furfurol[2]), $C_4H_3O.COH$.

$N(C_2H_5)_4J$. $t = 25°$. $\lambda_\infty = \mathbf{50}$.

$v =$	200	400	800	1600	3200
$\alpha =$	0·83	0·87	0·904	0·920	0·933
$(1-\alpha) =$	0·17	0·13	0·096	0·08	0·067
$K =$	0·99	0·96	(0·89)	0·94	0·99

$K = 0 \cdot 97$.

8. Benzaldehyd[2]), C_6H_5COH.

$N(C_2H_5)_4J$. $t = 25°$. $\lambda_\infty = \mathbf{42 \cdot 5}$.

$v =$	512	1024	1280	2560	5120
$\alpha =$	0·653	0·726	0·751	0·801	0·842
$(1-\alpha) =$	0·347	0·274	0·249	0·199	0·158
$K =$	2·78	2·76	2·70	2·72	2·72

$K = 2 \cdot 73$.

9. Anisaldehyd[2]), $p - C_6H_4(OCH_3)COH$.

$N(C_2H_5)_4J$. $t = 25°$. $\lambda_\infty = \mathbf{16 \cdot 5}$.

$v =$	200	500	1000	2000	4000
$\alpha =$	0·63	0·70	0·76	0·81	0·84
$(1-\alpha) =$	0·37	0·30	0·24	0·19	0·16
$K =$	2·16	2·38	2·40	2·39	2·54

$K = 2 \cdot 39$.

10. Formamid[3]), $HCONH_2$.

$t = 25°$.

	KJ.		NaJ.		$NaBr$.		$N(C_2H_5)_4J$.	
	$\lambda_\infty = \mathbf{26 \cdot 29}$.		$\lambda_\infty = \mathbf{23 \cdot 96}$.		$\mu_\infty = \mathbf{24 \cdot 62}$		$\lambda_\infty = \mathbf{24 \cdot 28}$.	
$v =$	2	4	2	4	2	4	2	4
$\alpha =$	0·71	0·80	0·656	0·775	0·631	0·732	0·635	0·745
$(1-\alpha) =$	0·29	0·20	0·344	0·225	0·369	0·268	0·365	0·255
$K =$	0·365	0·32	0·43	0·36	0·47	0·43	0·46	0·41
	$K = 0 \cdot 35$.		$K = 0 \cdot 40$.		$K = 0 \cdot 45$.		$K = 0 \cdot 44$.	

---

1) Philip u. Courtmann, loc. cit.

2) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 150—154 (1905).

3) Davis, Putnam u. H. C. Jones, Journ. Franklin-Instit., 567 (1915).

11. Ameisensäure[1]), $HCOOH$.

$NaCl$. $t = 25°$. $\mu_\infty = 47.5$.

$v =$	2	32	64	128
$\alpha =$	0·495	0·787	0·829	0·866
$(1-\alpha) =$	0·505	0·213	0·171	0·134
$K =$	0·645	0·676	0·684	0·675

$K = 0·68$.

12. Thioessigsäure[2]), CH_3COSH.

$N(C_2H_5)_4J$. $t = 25°$. $\lambda_\infty = 77$.

$v =$	640	1280	2560
$\alpha =$	0·64	0·70	0·76
$(1-\alpha) =$	0·36	0·30	0·24
$K =$	3·10	3·26	3·28

$K = 3·21$.

13. Acetylbromid[3]), CH_3COBr.

$N(C_2H_5)_4J$. $t = 25°$. $\lambda_\infty = 114$.

$v =$	200	400	800	1600	[3200
$\alpha =$	0·55	0·63	0·71	0·77	0·80
$(1-\alpha) =$	0·45	0·37	0·29	0·23	0·20
$K =$	2·63	2·71	2·69	2·69	(2·95)

$K = 2·69$.

14. Essigsäureanhydrid[4]), $\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}>O$.

$N(C_2H_5)_4J$. $t = 25°$. $\lambda_\infty = 74·5$.

$v =$	100	200	400	800	1600	3200
$\alpha =$	0·594	0·669	0·733	0·788	0·832	0·864
$(1-\alpha) =$	0·406	0·331	0·267	0·212	0·168	0·136
$K =$	1·89	1·94	1·97	1·97	1·97	2·00

$K = 1·97$.

15. Schwefelsäuredimethylester[5]), $SO_2(OCH_3)_2$.

$N(C_2H_5)_4J$[2]). $t = 25°$. $\lambda_\infty = 43$.

$v =$	200	400	800	1600	3200
$\alpha =$	0·83	0·876	0·90	0·92	0·939
$(1-\alpha) =$	0·27	0·124	0·10	0·08	0·061
$K =$	0·99	0·91	0·93	0·94	0·90

$K = 0·93$.

---

[1]) Zanninovich-Tessarin, Zeitschr. f, physik. Chemie **19**, 257 (1896).
[2]) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 160 (1905).
[3]) Loc. cit. 165.
[4]) Loc. cit. 162.
[5]) Loc. cit. 174.

16. Cyanessigsäureäthylester, $CH_2(CN)COOC_2H_5$.

$N(C_2H_5)_4J$[1]. $t = 25°$. $\lambda_\infty = \mathbf{28{\cdot}2}$.

$v =$	100	200	400	800	1600
$\alpha =$	0·647	0·706	0·777	0·827	0·861
$(1-\alpha) =$	0·353	0·284	0·223	0·173	0·139
$K =$	1·638	1·661	1·643	1·606	1·626

$K = 1{\cdot}64$.

$N(C_5H_{11})_4J$[2]. $t = 25°$. $\lambda_\infty = \mathbf{22{\cdot}7}$.

$v =$	100	200	400	800	1600
$\alpha =$	0·642	0·724	0·774	0·820	0·857
$(1-\alpha) =$	0·358	0·276	0·226	0·180	0·143
$K =$	1·662	1·614	1·665	1·671	1·672

$K = 1{\cdot}66$.

$N(CH_3)_4CNS$[2]. $t = 25°$. $\lambda_\infty = \mathbf{31}$.

$v =$	100	200	400	600
$\alpha =$	0·618	0·695	0·760	0·790
$(1-\alpha) =$	0·382	0·305	0·240	0·210
$K =$	0·78	1·78	1·77	1·77

$K = 1{\cdot}77$.

17. Cyanwasserstoff, HCN.

KJ[3]. $t = 0°$. $\lambda_\infty = \mathbf{290}$ (P. W.)

$v =$	8	16	32
$\alpha =$	0·83	0·856	0·910
$(1-\alpha) =$	0·17	0·144	0·090
$K =$	0·34	0·36	0·29

$K = 0{\cdot}34$.

$S(CH_3)_3J$[3]. $t = 0°$. $\lambda_\infty = \mathbf{328}$ (P. W.).

$v =$	16	32	64	512	1024
$\alpha =$	0·79	0·84	0·87	0·936	0·948
$(1-\alpha) =$	0·21	0·16	0·13	0·064	0·052
$K =$	0·527	0·508	0·520	0·512	0·520

$K = 0{\cdot}52$.

18. Äthylencyanid, $CH_2CN.CH_2CN$.

$N(C_2H_5)_4J$[4]. $t = 60°$. $\lambda_\infty = \mathbf{35{\cdot}5}$.

$v =$	99	959	1755
$\alpha =$	0·867	0·897	0·939
$(1-\alpha) =$	0·133	0·103	0·061
$K =$	0·62	1·0	0·74

$K = 0{\cdot}68$.

---

[1]) Loç. cit. 168.

[2]) P. Walden, Bull. Acad. Sc., St. Petersburg 566 ff. (1913).

[3]) M. Centnerszwer, Zeitschr. f. physik. Chemie 39, 223 (1901).

[4]) P. Walden, loc. cit. (1905).

19. Acetonitril, CH_3CN.

KJ[1]. $t = 25$. $\lambda_\infty = \mathbf{200{\cdot}9}$.

$v =$	36·5	73	145·5	291	582
$\alpha =$	0·645	0·708	0·766	0·818	0·859
$(1 - \alpha) =$	0·355	0·292	0·234	0·182	0·141
$K -$	1·18	1·22	1·23	1·21	1·18

$K = 1{\cdot}21$.

$N(C_2H_5)_4J$[1]. $t = 25°$. $\lambda_\infty = \mathbf{195{\cdot}1}$.

$v =$	110·5	221·5	443	886	1773
$\alpha =$	0·777	0·823	0·860	0·886	0·919
$(1 - \alpha) =$	0·223	0·177	0·140	0·114	0·081
$K =$	1·07	1·07	1·07	1·10	0·98

$K = 1{\cdot}07$.

$N(C_2H_5)_4J$[2]. $t = 25°$. $\lambda_\infty = \mathbf{200}$.

$v =$	10	20	40	500	640	1000	4000	8000
$\alpha =$	0·48	0·58	0·66	0·87	0·86	0·90	0·93	0·943
$(1 - \alpha) =$	0·52	0·42	0·34	0·13	0·14	0·10	0·07	0·057
$K =$	1·11	1·14	1·16	1·03	1·21	1·00	1·11	1·14

$K = 1{\cdot}11$.

$N(CH_3)_4CNS$[3]. $t = 25°$. $\lambda_\infty = \mathbf{223}$.

$v =$	100	200	400	800	1600
$\alpha =$	0·729	0·792	0·835	0·869	0·894
$(1 - \alpha) =$	0·271	0·208	0·165	0·131	0·106
$K =$	1·26	1·22	1·22	1·22	1·24

$K = 1{\cdot}23$.

$N(C_5H_{11})_4J$[3]. $t = 25°$. $\lambda_\infty = \mathbf{163}$.

$v =$	100	200	400
$\alpha =$	0·731	0·787	0·831
$(1 - \alpha) =$	0·269	0·213	0·169
$K =$	1·21	1·25	1·25

$K = 1{\cdot}23$.

$N(CH_3)_4J$[2]. $t = 25°$. $\lambda_\infty = \mathbf{205}$.

$v =$	200	400	800	1600
$\alpha =$	0·77	0·82	0·86	0·89
$(1 - \alpha) =$	0·23	0·18	0·14	0·11
$K =$	1·34	1·33	1·30	1·29

$K = 1{\cdot}32$.

---

[1] Philip u. Courtman, loc. cit.
[2] P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 182, 183, 184 (1905).
[3] Derselbe, Bull. Acad. Sc., St. Petersburg 579 ff. (1913).

$N(C_2H_5)_4Br$[1]. $t = 25°$. $\lambda_\infty = \mathbf{191}$.

$v =$	200	400	800	1600	3200	6400
$\alpha =$	0·78	0·82	0·86	0·89	0·91	0·93
$(1-\alpha) =$	0·22	0·18	0·14	0·11	0·09	0·07
$K =$	1·29	1·33	1·30	1·29	1·33	1·30

$K = 1·30$.

NaJ[2]. $t = 25°$. $\mu_\infty = \mathbf{152}$.

$v =$	500	1000	2000
$\alpha =$	0·868	0·898	0·921
$(1-\alpha) =$	0·132	0·102	0·079
$K =$	0·97	1·02	1·00

$K = 1·00$.

NaJ[3]. $t = 25°$. $\lambda_\infty = \mathbf{194}$.

$v =$	100	500	1000	2000	4000	8000
$\alpha =$	0·721	0·855	0·881	0·911	0·933	0·945
$(1-\alpha) =$	0·279	0·145	0·119	0·089	0·067	0·055
$K =$	1·29	1·15	1·19	1·12	1·06	1·10

$K = 1·14$.

Zusammenstellung der Konstanten $K = (1-\alpha)\sqrt[3]{v}$ in Acetonitril.

Dielektrizitätskonstante des Acetonitrils $\varepsilon = 36·4$.

	$K = (1-\alpha)\sqrt[3]{v}$	$\varepsilon \cdot K = \varepsilon \cdot (1-\alpha)\sqrt[3]{v}$	Autoren
Jodkalium KJ .	1·21	44·0	Philip u. Courtman
$N(C_2H_5)_4J$ . . .	1·07	39·0	Philip u. Courtman
$N(C_2H_5)_4J$ . . .	1·11	40·4	P. Walden
$N(CH_3)_4CNS$ . .	1·23	44·7	P. Walden
$N(C_5H_{11})_4J$ . .	1·23	44·7	P. Walden
$N(CH_3)_4J$ . . .	1·32	48·0	P. Walden
$N(C_2H_5)_4Br$ . .	1·30	47·3	P. Walden
NaJ	1·00	36·4	P. Dutoit
NaJ	1·14	41·5	P. Walden
		Mittelwert 42·9	

Es liegen hier 7 verschiedene Salze vor; für jedes einzelne Salz schwanken, je nach dem Autor, die Produkte bis zu 15%. Versuchen

[1] P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 182, 183, 184 (1905).
[2] P. Dutoit, loc. cit.
[3] P. Walden, loc. cit. (1905).

wir auch hier aus den 9 Einzelwerten das Mittel zu ziehen, so gelangen wir für das Produkt $\varepsilon \cdot K$ zum Mittelwert

$$\varepsilon \cdot K = \varepsilon \cdot (1 - \alpha) \sqrt[3]{v} = 42{\cdot}9.$$

20. Propionitril, CH_3CH_2CN.

$N(C_2H_5)_4J$[1]. $t = 25°$. $\lambda_\infty = \mathbf{165}$.

$v =$	30	60	120	240	480	960	1920
$\alpha =$	0·531	0·610	0·683	0·747	0·800	0·843	0·874
$(1-\alpha) =$	0·469	0·390	0·317	0·253	0·200	0·157	0·126
$K =$	1·46	1·527	1·564	1·572	1·566	1·553	1·566

$K = 1{\cdot}56.$

$N(C_3H_7)_4J$[2]. $t = 25°$. $\lambda_\infty = \mathbf{150}$.

$v =$	56·7	100	200	434	868	1736
$\alpha =$	0·616	0·681	0·744	0·810	0·851	0·878
$(1-\alpha) =$	0·384	0·319	0·256	0·190	0·149	0·122
$K =$	1·475	1·481	1·497	1·438	1·421	1·466

$K = 1{\cdot}47.$

21. Benzylcyanid, $C_6H_5CH_2CN$.

$N(C_2H_5)_4J$[3]. $t = 25°$. $\lambda_\infty = \mathbf{36}$.

$v =$	100	200	400	800	1600	3200
$\alpha =$	0·46	0·58	0·66	0·73	0·78	0·82
$(1-\alpha) =$	0·54	0·42	0·34	0·27	0·22	0·18
$K =$	2·51	2·46	2·51	2·57	2·57	2·65

$K = 2{\cdot}55.$

$N(C_3H_7)_4J$[4]. $t = 25°$. $\lambda_\infty = \mathbf{31{\cdot}8}$.

$v =$	100	200	400	800	1600
$\alpha =$	0·520	0·603	0·682	0·746	0·802
$(1-\alpha) =$	0·480	0·397	0·318	0·254	0·198
$K =$	2·23	2·32	2·34	2·36	2·32

$K = 2{\cdot}31.$

22. Methylrhodanid[5], CH_3CNS.

$N(C_2H_5)_4J$. $t = 25°$. $\lambda_\infty = \mathbf{96}$.

$v =$	24·16	48·32	96·64	100	200	400	800	1600
$\alpha =$	0·66	0·72	0·78	0·771	0·822	0·857	0·885	0·909
$(1-\alpha) =$	0·34	0·28	0·22	0·229	0·178	0·143	0·115	0·091
$K =$	0·983	1·020	1·010	1·063	1·041	1·054	1·068	1·064

$K = 1{\cdot}04.$

---

[1] P. Walden, loc. cit. 1905.
[2] Loc. cit. 1907.
[3] Loc. cit. **54**, 189 (1905).
[4] Loc. cit. **78**, 275 (1911).
[5] Loc. cit. **54**, 196 (1905); **55**, 705 (1906).

23. Äthylrhodanid[1]), C_2H_5CNS.

$N(C_2H_5)_4J$. $t = 25°$. $\lambda_\infty = 84.5$.

$v =$	100	200	400	800	1600	3200
$\alpha =$	0·630	0·714	0·772	0·816	0·854	0·886
$(1-\alpha) =$	0·370	0·286	0·228	0·184	0·146	0·114
$K =$	1·717	1·673	1·680	1·707	1·708	1·680

$K = 1.69$.

24. Nitromethan, CH_3NO_2.

I. $N(C_2H_5)_4J$[2]). $t = 25°$. $\lambda_\infty = 120$.

$v =$	10	20	40	80	100	160	320	400	800	3200
$\alpha =$	0·556	0·633	0·705	0·764	0·784	0·813	0·852	0·867	0·889	0·940
$(1-\alpha) =$	0·444	0·367	0·295	0·236	0·216	0·187	0·148	0·133	0·111	0·060
$K =$	0·96	0·98	1·01	1·02	1·00	1·02	1·01	0·98	1·03	0·93

$K = 1.00$.

II. $N(C_2H_5)_4J$. $t = 25°$. $\lambda_\infty = 113.8$[3]).

$v =$	127·5	255	510	1020	2040	4080
$\alpha =$	0·812	0·853	0·884	0·908	0·925	0·939
$(1-\alpha) =$	0·188	0·147	0·116	0·092	0·075	0·061
$K =$	0·95	0·93	0·93	0·93	0·95	0·98

$K = 0.95$.

$N(CH_3)_4NO_3$. $t = 25°$. $\lambda_\infty = 125$[4]).

$v =$	100	200	400	800	1200
$\alpha =$	0·742	0·800	0·838	0·871	0·887
$(1-\alpha) =$	0·258	0·200	0·162	0·129	0·113
$K =$	1·20	1·18	1·19	1·20	1·20

$K = 1.19$.

25. Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$.

$N(C_2H_5)_4J$[1]). $t = 25°$. $\lambda_\infty = 40$.

$v =$	100	200	400	800	1600	3200
$\alpha =$	0·712	0·785	0·837	0·875	0·90	0·91
$(1-\alpha) =$	0·288	0·215	0·163	0·125	0·10	0·09
$K =$	1·33	1·26	1·20	1·16	1·17	1·33

$K = 1.23$.

---

[1]) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 197 (1905).
[2]) Loc. cit. **54**, 202 (1905).
[3]) Philip u. Courtman, loc. cit. **1271**.
[4]) P. Walden, Bull. Acad. Soc., St. Petersburg 577 (1913).

$N(C_3H_7)_4J$[1]. $t = 25°$. $\lambda_\infty = 85$.

$v =$	100	400	800	1600
$\alpha =$	0·754	0·838	0·873	0·897
$(1-\alpha) =$	0·246	0·162	0·127	0·103
$K =$	1·14	1·19	1·18	1·21

$K = 1·18$.

26. Solvens: 50 T. $C_6H_5NO_2$ + 50 T. CH_3OH:

Salz: KJ[2]. $t = 25°$. $\lambda_\infty = 80·2$.

$v =$	50	100	200
$\alpha =$	0·684	0·72	0·785
$(1-\alpha) =$	0·316	0·28	0·215
$K =$	1·17	1·30	1·26

$K = 1·24$.

27. Solvens: Antimontrichlorid, $SbCl_3$.

KCl[3]. $t = 100°$. $\lambda_\infty = 176$ (P. W.).

$v =$	64	128	512	1024
$\alpha =$	0·761	0·810	0·861	0·872
$(1-\alpha) =$	0·239	0·190	0·139	0·128
$K =$	0·96	0·96	1·29	1·11

$K = 1·12$.

NH_4Cl[3]. $t = 100°$. $\lambda_\infty = 174$ (P. W.).

$v =$	64	256	512	1024
$\alpha =$	0·753	0·839	0·853	0·865
$(1-\alpha) =$	0·247	0·161	0·147	0·135
$K =$	1·0	1·02	1·18	1·36

$K = 1·14$.

28. Schwefeldioxyd, SO_2.

KJ[4]. $t = -15°$. $\mu_\infty = 194$.

$v =$	31·25	62·5	125	—	8000	16000
$\alpha =$	0·232	0·277	0·331		0·847	0·907
$(1-\alpha) =$	0·768	0·723	0·669		0·153	0·093
$K =$	2·42	2·87	3·35		3·06	2·34

$K = 2·8$.

$N(CH_3)_4Br$[4]. $t = -15°$. $\mu_\infty = 182$.

$v =$	125	250	500	1000
$\alpha =$	0·508	0·602	0·686	0·764
$(1-\alpha) =$	0·492	0·398	0·314	0·236
$K =$	2·46	2·51	2·49	2·36

$K = 2·5$.

---

[1]) Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie 78, 275 (1911).

[2]) J. Fischer, loc. cit.

[3]) Klemensiewicz, Bull. Acad. Soc., Cracovie, Juni 1908.

[4]) E. Gyr, Conductibilités limites etc., Thèse Lausanne, p. 43 (1907).

29. Ammoniak (flüssig), NH_3.

NaJ[1]. $t = -33°$. $\lambda_\infty = 302$.

$v =$	272	527	1078	108
$\alpha =$	0·700	0·760	0·820	0·609
$(1-\alpha) =$	0·300	0·240	0·180	0·391
$K =$	1·94	1·94	1·85	1·86

$K = 1·90$.

$NaNO_3$[1]. $t = -33°$. $\lambda_\infty = 298$.

$v =$	62	900	1211	1227	1352	2857
$\alpha =$	0·467	0·775	0·816	0·804	0·820	0·891
$(1-\alpha) =$	0·533	0·225	0·184	0·196	0·180	0·109
$K =$	2·11	2·17	1·86	2·10	1·99	1·90

$K = 2·0$.

30. Pyridin, NC_5H_5.

$N(C_2H_5)_4J$[2]. $t = 25°$. $\lambda_\infty = 78·5$.

$v =$	200	400	800	1600	3200
$\alpha =$	0·42	0·50	0·59	0·69	0·77
$(1-\alpha) =$	0·58	0·50	0·41	0·31	0·23
$K =$	3·39	3·68	3·80	3·63	3·39

$K = 3·58$.

Zusammenstellung der Konstanten $K = (1-\alpha)\sqrt[3]{v}$ und $K_1 = \varepsilon \cdot K$ in den verschiedenen Lösungsmitteln.

Solventien	Dielektrizitäts-Konstante ε	Salze	Gefundene Konstante $K = (1-\alpha)\cdot\sqrt[3]{v}$	$K \cdot \varepsilon \sim$ konst. $= K_1$
Cyanwasserstoff HCN . . .	95 (96)	KJ	0·34 } 0·43	40·9 (41·3)
		$S(CH_3)_3J$	0·52	
Formamid $HCONH_2$	94	NaJ	0·433	40·7
		$NaBr$	0·465	43·7
		KJ	0·365	34·3
		$N(C_2H_5)_4J$	0·460	43·2
Wasser H_2O	81·7	$N(CH_3)_4J$	0·470	38·4
		$N(C_2H_5)_4J$	0·48	39·2
		$N(C_2H_5)_4J$	0·53 Phil.	43·3
		Salicylsaures Na	0·488	39·9
		Pikrinsaures Na[3]	0·47	38·4
Äthylencyanid $(CH_2CN)_2$ . .	61·2	$N(C_2H_5)_4J$	0·68	41·6

[1]) Edw. C. Franklin u. Ch. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 191 (1905).
[2]) P. Walden u. M. Centnerszwer, Zeitschr. f. phys. Chemie **55**, 334 (1906).
[3]) Vgl. auch 29 Beispiele bei Mc Coy loc. cit.

Fortsetzung der Zusammenstellung der Konstanten.

Solventien	Dielektrizitäts-Konstante	Salze	Gefundene Konstante $K = (1-\alpha)\cdot\sqrt[3]{v}$	$K \cdot \varepsilon \sim$ konst. $= K_1$
Ameisensäure $HCOOH$ . . .	57 (62)	$NaCl$	0·68	38·8 (42·2)
Glycerin $CH_2OHCHOH$ $\vert$ CH_2OH . .	56	NH_4J	0·73	40·9
Schwefelsäuremethylester $SO_2(OCH_3)_2$	46·5	$N(C_2H_5)_4J$	0·93	43·2
Furfurol $C_4H_3O . CHO$ . . .	42	$N(C_2H_5)_4J$	0·97	40·7
Nitromethan CH_3NO_2 . . .	41·8	$N(CH_3)_4NO_3$	1·19	49·7 (46·8)
	(39·4)	$N(C_2H_5)_4J$	1·00	41·8 (39·4)
			0·96 Phil.	40·1
Acetonitril CH_3CN	36·4	NaJ	1·14	41·5
		NaJ	1·00 Dutoit	36·4
		KJ	1·21 Phil.	44·0
		$N(C_2H_5)_4J$	1·11	40·4
		$N(C_2H_5)_4J$	1·07 Phil.	39·0
		$N(C_2H_5)_4Br$	1·30	47·3
		$N(CH_3)_4CNS$	1·23	44·7
		$N(CH_3)_4J$	1·32	48·0
		$N(C_5H_{11})_4J$	1·23	44·7
Methylrhodanid CH_3CNS . .	35·9	$N(C_2H_5)_4J$	1·04	37·3
Methylalkohol CH_3OH . .	35·4	$N(C_2H_5)_4J$	1·23	43·5
		$N(C_2H_5)_4J$	1·22	43·1
		$N(CH_3)_4J$	1·27	44·9
		$N(CH_3)_4NO_3$	1·26	44·6
		$N(CH_3)_4CNS$	1·23	43·5
		$KCNS$	1·23	43·5
		KBr Zelinsky	1·21	42·8
		KBr Carrara	(1·00)	
		KJ	1·25	44·3
		KJ	1·01	35·8
		KJ	1·08	38·2
		KCl	1·15	40·7
		$NaCl$	1·05	37·2
		$NaOCH_3$	1·14	40·4
		CCl_3COONa	1·13	40·0
		$LiCl$ Serkov	1·10	38·9
		$LiCl$ Carrara	(0·95)	
		$LiNO_3$	1·14	40·4
		LiJ	1·10	38·9
		HJ	1·07	37·9
		NH_4Cl	1·11	39·3

(Methylalkohol: Mittelwert = 41)

Fortsetzung der Zusammenstellung der Konstanten.

Solventien	Dielektrizitäts-Konstante ε	Salze	Gefundene Konstante $K = \frac{\quad}{(1-\alpha)\cdot\sqrt[3]{v}}$	$K \cdot \varepsilon \sim$ konst. $= K_1$
Methylalkohol CH_3OH . .		NH_4Br	1·10	38·9 (41)
Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$ . . .	35·5	$N(C_2H_5)_4J$	1·23	43·5
		$N(C_3H_7)_4J$	1·18	41·9
50 CH_3OH + 50 $C_6H_5NO_2$ . .	35·5	KJ	1·24	43·9
Äthylenglycol $(CH_2OH)_2$ . . .	34·5 (41·2)	$N(C_2H_5)_4J$	1·14	39·3
Antimontrichlorid $SbCl_3$ . . .	33	KCl	1·12	37·0
Cyanessigsäureäthylester		NH_4Cl	1·14	37·6
$CH_2CNCOOC_2H_5$ . . .	27	$N(C_2H_5)_4J$	1·64	44·3
		$N(C_5H_{11})_4J$	1·66	44·8
		$N(CH_3)_4CNS$	1·77	47·7
Propionitril C_2H_5CN	27·5	$N(C_2H_5)_4J$	1·56	42·9
		$N(C_3H_7)_4J$	1·47	40·4
Äthylrhodanid C_2H_5CNS . .	26·5	$N(C_2H_5)_4J$	1·69	44·7
Äthylalkohol C_2H_5OH . . .	25·4	HCl	1·60	40·6
		KOH	1·60	40·6
		KBr	1·68	42·7
		KJ	1·75	44·5
		KJ	1·64	41·7
		NaJ	1·64	41·7
		LiJ	1·68	42·7
		$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	1·70	43·1
Benzonitril C_6H_5CN	26·2	NaJ	1·73	45·3
Flüssiges Ammoniak NH_3 . .	22	$NaNO_3$	2·00	44·0
		NaJ	1·90	41·8
Aceton CH_3COCH_3	21·2	LiJ Serkov	2·08	44·0
		NaJ Serkov	1·83	38·8
Epichlorhydrin		$N(C_5H_{11})_4J$	2·22	47·0
$CH_2Cl . CH{-}CH_2$ (über O verbunden) . . .	22·6	$N(C_2H_5)_4J$	1·85	41·8
		$N(C_2H_5)_4Cl$	1·90	42·9
		$N(C_3H_7)_4J$	1·86	42·0
Essigsäureanhydrid $\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}>O$	20·7	$N(C_2H_5)_4J$	1·97	40·8
Benzylcyanid $C_6H_5CH_2CN$ . .	i. M. 16·7	$N(C_3H_7)_4J$	2·31	42·0
	(18·2—15·0)	$N(C_2H_5)_4J$	2·55	46·4
Methyläthylketon $CH_3COC_2H_5$.	17·8	KJ Philip	2·30	40·9
Acetylbromid CH_3COBr . . .	16·2	$N(C_2H_5)_4J$	2·69	43·6
Benzaldehyd C_6H_5COH . . .	14—18·1 (16)	$N(C_2H_5)_4J$	2·73	43·7
Flüss. Schwefeldioxyd SO_2 . .	i. M. 14·4	KJ	2·8	40·3
	i. M. 14·4	$N(CH_3)_4Br$	2·5	36·0
Thioessigsäure CH_3COSH . .	12·8	$N(C_2H_5)_4J$	3·21	41·1
Pyridin NC_5H_5	12·4	$N(C_2H_5)_4J$	3·58	44·4

In der tabellarischen Zusammenfassung sind insgesamt 32 Lösungsmittel vorhanden; ihre Dielektrizitätskonstante ε und somit auch ihr Dissoziationsvermögen umfasst das ganze Gebiet der eingehender studierten Lösungsmittel ($\varepsilon = 96 - 12{\cdot}4$), in denen die Grenzwerte der Leitfähigkeit λ_∞ mit einiger Sicherheit bestimmt worden sind. In diesen Solventien sind 30 verschiedene Salze berücksichtigt worden, und zwar sogenannte starke binäre, teils anorganische, teils organische (alkylsubstituierter Ammoniumbasen), sowie HCl, HJ und KOH, — also auch anorganische Säuren und Basen sind mit einbezogen worden. Es liegen für diese Elektrolyte 87 Einzelwerte für $K = (1 - \alpha)\sqrt[3]{v}$, sowie für $K_1 = \varepsilon \cdot K$ vor. Demnach ist das Vergleichsmaterial, was die Zahl und Mannigfaltigkeit der Objekte betrifft, jedenfalls ausreichend.

Die Verdünnungen v variieren je nach dem Salz und Lösungsmittel, im Minimum beträgt $v = 2$, im Maximum $v = 8000\,(-25600)$, meist liegen sie im Gebiet von $v = 100 - 2000$. Innerhalb dieser Verdünnungen ist nun für jedes einzelne Salz in jedem entsprechenden Lösungsmittel das Produkt $(1 - \alpha)\sqrt[3]{v}$ in annähernder Weise konstant, also

$$(1 - \alpha) \cdot \sqrt[3]{v} \sim \text{konst.} \sim K.$$

In einem gegebenen Solvens zeigen die verschiedenen Salze insofern eine Übereinstimmung untereinander, als die Konstanten K der einzelnen Salze meist nur wenig voneinander abweichen.

Zieht man in Betracht, dass oft für ein und dasselbe Salz je nach dem Forscher die Werte für die Konstanten K oft bis zu 20% voneinander verschieden ausfallen, so wird man immerhin für die verschiedenen Salze das Vorhandensein eines Mittelwertes für das Produkt $(1 - \alpha) \cdot \varepsilon \cdot \sqrt[3]{v}$ zugeben, da in der Meistzahl der Fälle die Einzelwerte nur bis zu ± 10% von dem Mittelwert abweichen. Dieser Mittelwert aus den 87 Einzelbestimmungen beträgt

$$(1 - \alpha) \cdot \varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} \sim 41{\cdot}5.$$

Einige Nutzanwendungen der Gleichung $\varepsilon \cdot (1 - \alpha)\sqrt[3]{v} = \text{konst.} = K_1$.

A. Es sei uns ein bestimmtes Salz vom Typus und von der Stärke der in der Aufzählung angeführten Salze gegeben und wir möchten erfahren, bei welcher Verdünnung v ein gewisser Dissoziationsgrad α liegt, bzw. ein gewisser Bruchteil $(1 - \alpha)$ des Salzes noch nicht dissoziiert ist?

Augenscheinlich ist die Antwort: bei $v = \left[\frac{K_1}{\varepsilon(1-\alpha)}\right]^3$, da K_1 und $(1-\alpha)$, sowie ε gegeben sind.

Wählen wir als Beispiel Propionitril, dessen $\varepsilon = 27{\cdot}5$ ist, und fragen, bei welcher Verdünnung v wird darin $(1-\alpha) = 0{\cdot}12$ betragen, so erfahren wir, dass

$$v = \left(\frac{41{\cdot}5}{0{\cdot}12 \cdot 27{\cdot}5}\right)^3 = 1991 \text{ Lit ist.}$$

Für das Salz $N(C_2H_5)_4J$ ist experimentell

$$\alpha = 0{\cdot}874, \text{ bzw. } (1-\alpha) = 0{\cdot}126 \text{ bei } v = 1920 \text{ Lit.}$$

ermittelt worden.

Oder es ist umgekehrt die Verdünnung v gegeben, und wir möchten erfahren, welcher Bruchteil des Salzes noch nicht ionisiert ist?

Antwort:

$$(1-\alpha) = \frac{41{\cdot}5}{\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v}}.$$

Z. B. im Solvens Epichlorhydrin, dessen $\varepsilon = 22{\cdot}7$ ist, wenn die Verdünnung $v = 100$ Lit. beträgt, ist der noch undissoziierte Bruchteil $(1-\alpha)$ gleich:

$$(1-\alpha) = \frac{41{\cdot}5}{22{\cdot}7 \cdot \sqrt[3]{100}} = 0{\cdot}394.$$

Experimentell ist bei $v = 100$ gefunden worden: $\alpha = 0{\cdot}60$, also $(1-\alpha) = 0{\cdot}40$.

B. Für ein gegebenes Salz des erwähnten Typus ist die Grenzleitfähigkeit λ_∞ zu ermitteln, wenn für einige Verdünnungen, bzw. eine einzige Verdünnung v die zugehörige Leitfähigkeit λ_v in dem betreffenden Medium gegeben ist. Um hierauf zu antworten, formen wir unseren Ausdruck für K_1 um:

$$K_1 = \varepsilon \cdot (1-\alpha)\sqrt[3]{v} = \varepsilon \cdot \sqrt[3]{v}\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right) = \varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} \cdot \left(\frac{\lambda_\infty - \lambda_v}{\lambda_\infty}\right) = 41{\cdot}5,$$

hieraus

$$\lambda_\infty = \frac{\lambda_v \cdot \varepsilon\sqrt[3]{v}}{\varepsilon\sqrt[3]{v} - 41{\cdot}5}.$$

Beispiel: genommen Acetophenon als Lösungsmittel, dessen $\varepsilon = 18{\cdot}2$; nach den Messungen von Nicollier beträgt für das Salz NaJ bei $v = 1558$ die molekulare Leitfähigkeit (bei 25) $\lambda_v = 28{\cdot}8$. Welches ist der Gegenwert λ_∞?

Es ist

$$\lambda_\infty = \frac{28 \cdot 8 \cdot 18 \cdot 2 \sqrt[3]{1558}}{18 \cdot 2 \sqrt[3]{1558} - 41 \cdot 5} = 35 \cdot 8.$$

Nicollier seinerseits hat experimentell $\lambda_\infty = 33 \cdot 3 \pm 0 \cdot 7$ abgeleitet. Oder es sei gefragt, welche Endleitfähigkeit λ_∞ dasselbe Salz *NaJ* in Methyläthylketon ($\varepsilon = 17 \cdot 8$) hat, wenn bei $v = 876 \cdot 5$ die Leitfähigkeit $\lambda_v = 98 \cdot 9$ gegeben ist.

Es ist

$$\lambda_\infty = \frac{98 \cdot 9 \cdot 17 \cdot 8 \sqrt[3]{876 \cdot 5}}{17 \cdot 8 \sqrt[3]{876 \cdot 5} - 41 \cdot 5} = 130 \cdot 8.$$

Nicollier gibt experimentell als Endwert: $\lambda_\infty = 130 \pm 2$.

C. Es sei in einem bestimmten Medium für ein gegebenes Salz bei einer gewissen Verdünnung v der Bruchteil $(1 - \alpha)$ bekannt, wie gross ist dann der letztere in jedem anderen (beliebigen) Medium bei derselben Konzentration und für dasselbe Salz?

Gegeben $v_1 = v_2 =$ konst., das erste Medium habe die Dielektrizitätskonstante $= \varepsilon_1$ und den unzersetzten Anteil $= (1 - \alpha_1)$, dann haben wir: $K_1 = 41 \cdot 5 = (1 - \alpha_1) \cdot \varepsilon_1 \sqrt[3]{v_1} = (1 - \alpha_2) \cdot \varepsilon_2 \sqrt[3]{v_2}$, wenn $(1 - \alpha_2)$ und ε_2 die zum andern Medium gehörigen Werte sind. Hieraus folgt, da $v_1 = v_2$,

$$(1 - \alpha_1) \cdot \varepsilon_1 = (1 - \alpha_2)\, \varepsilon_2,$$

oder für den gesuchten Bruchteil:

$$(1 - \alpha_2) = \frac{(1 - \alpha_1) \cdot \varepsilon_1}{\varepsilon_2}.$$

Beispiel: Es habe das Salz *MeJ* in Methylalkohol ($\varepsilon = 35 \cdot 4$) bei einer gewissen Konzentration den Dissoziationsgrad $\alpha_1 = 0 \cdot 885$, also undissoziiert: $(1 - \alpha_1) = 0 \cdot 115$. Wie gross wird dann z. B. in flüssigem Ammoniak für dasselbe Salz (oder ein gleichstarkes und analoges) der undissoziierte Anteil $(1 - \alpha_2)$ sein, wenn dieselbe Konzentration (z. B. $v = 1000$) verglichen wird. Für Ammoniak als Solvens beträgt $\varepsilon_2 = 22$, und wir haben

$$(1 - \alpha_2) = \frac{0 \cdot 115 \cdot 35 \cdot 4}{22} = 0 \cdot 185$$

(experimentell gefunden nach Franklin $\geqq 0 \cdot 180$). Der undissoziierte Bruchteil $(1 - \alpha)$ ein und desselben Salzes in verschiedenen Medien ist umgekehrt proportional den Dielektrizitätskonstanten ε_1, $\varepsilon_2 \ldots$ dieser Medien, wenn $v_1 = v_2 \ldots =$ konst.:

$$\frac{1 - \alpha_1}{1 - \alpha_2} = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}.$$

Fassen wir die Hauptergebnisse kurz zusammen:

1. Für ein bestimmtes Salz in einem gegebenen Ionisierungsmittel ergibt sich das Produkt $(1-\alpha)\cdot\sqrt[3]{v}$ innerhalb weiter Verdünnungen v praktisch als konstant, also

$$(1-\alpha)\cdot\sqrt[3]{v} = \text{konst. oder } (1-\alpha) = \frac{\text{konst.}}{\sqrt[3]{v}} = \text{const. } c^{1/3},$$

d. h. der Anteil des undissoziierten Elektrolyten $(1-\alpha)$ ist direkt proportional der linearen Konzentration $c^{1/3}$ (oder der Entfernung der Molekeln) in der Lösung;

2. für verschiedene typische binäre Salze, die in wässerigen Lösungen als gleich stark gelten, sind in jedem einzelnen Lösungsmittel die Zahlenwerte der Konstanten $(1-\alpha)\sqrt[3]{v} = K$ nur wenig verschieden und schwanken um einen Mittelwert, der also charakteristisch für alle untersuchten starken binären Salze ist;

3. unter Zugrundelegung dieser Mittelwerte in jedem einzelnen Medium gelangt man für die verschiedenartigsten Solventien annähernd zu einer Konstante, wenn man die Dielektrizitätskonstanten ε dieser Medien mit berücksichtigt, und zwar

$$(1-\alpha)\cdot\varepsilon\cdot\sqrt[3]{v} \sim \text{konst.} \sim 41{\cdot}5, \text{ oder } (1-\alpha) \sim \text{konst.} \frac{c^{1/3}}{\varepsilon}, \text{ d. h.}$$

in verschiedenen Medien ist der undissoziierte Anteil $(1-\alpha)$ des Salzes annähernd direkt proportional der linearen Konzentration $c^{1/3}$ und indirekt proportional der Dielektrizitätskonstante ε des Lösungsmittels.

Riga, Polytechnikum, Juli 1919.
z. Z. Rostock, Chem. Institut der Universität.

Optische Effekte bei der Salzbildung organischer Säuren.

I. Phenole und Enole.

Von

H. Ley.

(Mit 14 Figuren im Text.)

(Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Münster.

(Eingegangen am 7. 10. 19.)

Die Phenole gehören zu denjenigen Wasserstoffverbindungen, bei denen die Salzbildung mit einem bedeutenden optischen Effekt verknüpft ist[1]). Übereinstimmend wird die Absorption der Wasserstoffverbindungen beim Übergang von $R.C_6H_4.OH \longrightarrow R.C_6H_4.OMe$ ($Me = Na$, K, Ca u. a.) nach dem roten Ende des Spektrums verschoben. Schon beim einfachsten Phenol ist dieser bathochrome Effekt erheblich, sehr bedeutend wird er durch gewisse Substitutionen. Die Bildung der Phenolate, strukturell eine besonders einfache Art der Salzbildung, ist chemisch ein besonders übersichtlicher Vorgang, da die salzbildende Gruppe OH nur mit einem eingliedrigen Rest, im einfachsten Falle einem Phenyl, verbunden ist und eine derartige Gruppierung bei der Ionenbildung keine intramolekulare Umlagerung oder Verschiebung zulässt. In mehr systematischer Weise, als es bis jetzt geschehen ist, werden in vorliegender Arbeit die bathochromen Effekte des Phenols, und im Anschluss daran auch einiger Enole in der gleichen Richtung untersucht. Dabei sollen zunächst Stoffe von möglichst unveränderlicher Konstitution berücksichtigt werden, bei denen eine intramolekulare Umlagerung, durch die sich etwa eine chinoide

---

[1]) Baly, Journ. Chem. Soc. 85, 1347.

oder ähnliche Konstitution herstellen kann, ausgeschlossen ist. Eine derartige Einschränkung ist erforderlich, um zunächst möglichst durchsichtige Verhältnisse bei der Salzbildung der Phenole kennen zu lernen.

I. Phenol (Veränderlichkeit des Spektrums).

Mit Rücksicht auf später zu veröffentlichende Untersuchungen wurde bei der Grundsubstanz auch die Abhängigkeit des Absorptionsspektrums vom Lösungsmittel gemessen. Die untersuchten Medien

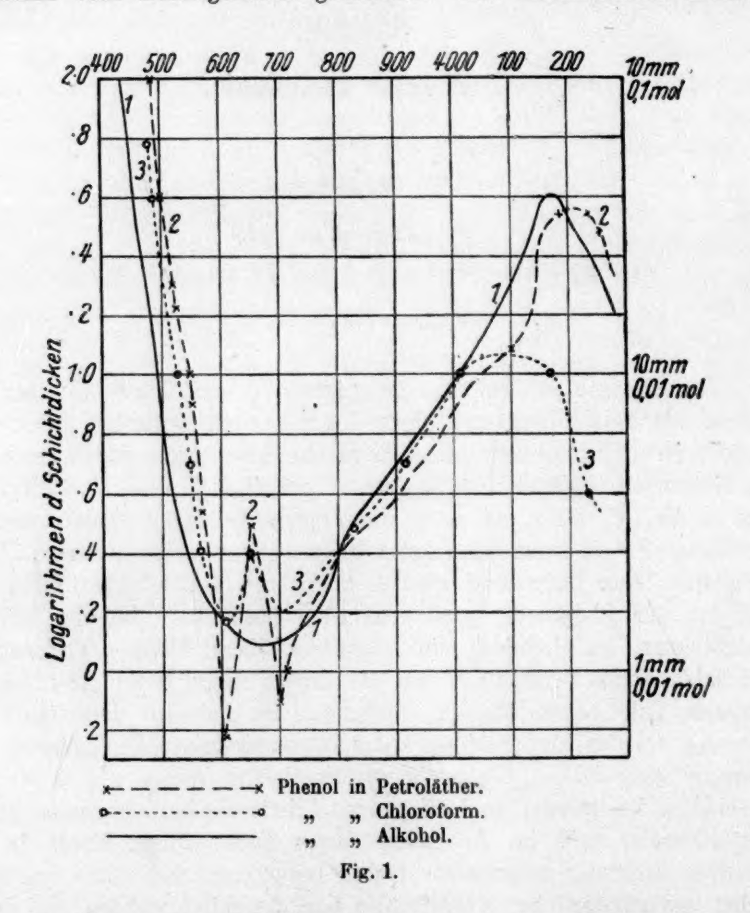


Fig. 1.

ordnen sich nach ihrer Fähigkeit, in zunehmendem Masse die anfängliche Absorption des Phenols nach Rot zu verschieben, in folgende Reihe (s. Fig. 1): Hexan, Chloroform, Alkohol; auch alkoholische und

wässerige Lösungen absorbieren verschieden, letztere sind wesentlich durchlässiger als erstere (Fig. 2). Daneben zeigt sich ein weiterer, sehr interessanter Lösungsmitteleinfluss; während Wasser und Alkohol nur das breite Band bei etwa 3680 erkennen lassen, zeigt sich bei

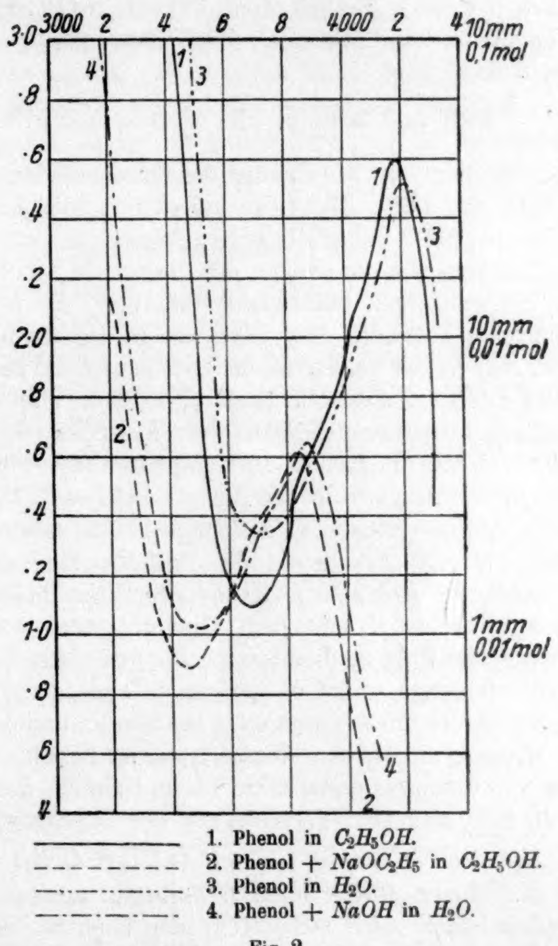


Fig. 2.

den mehr indifferenten Lösungsmitteln wie Hexan und Chloroform eine Auflösung in schmälere Banden. Besonders deutlich sind in erster Lösung zwei Banden bei 3610 und 3700, in Chloroform sind diese Banden weit weniger ausgeprägt. Bekanntlich hat schon

W. A. Miller und besonders Hartley[1]) gezeigt, dass das durch äusserst viele schmale Banden ausgezeichnete Dampfspektrum des Benzols durch den Lösungsvorgang tiefgreifend verändert wird, derart, dass in Lösungen etwa sieben breitere Banden übrig bleiben. Später wurde ein ähnlicher Einfluss in vielen Fällen festgestellt; so besitzt Anisol nach Purvis[2]) ähnlich dem Phenol im Dampfzustande ein äusserst bandenreiches Spektrum. Zwei Bandengruppen des Dampfspektrums, die zwischen

$$\frac{1}{\lambda}\,3589 \text{ und } 3638 \quad \text{sowie} \quad \frac{1}{\lambda}\,3662 \text{ und } 3730$$

liegen, sind identisch mit den Banden des Lösungsspektrums in Chloroform bei 3560 und 3680. Das Lösungsspektrum in Alkohol ist durch zwei Banden bei 3600 und 3710 ausgezeichnet, die ungefähr an derselben Stelle liegen, wie die Banden des Phenols in Alkohol bei Gegenwart von überschüssiger Chlorwasserstoffsäure. Es ist aus Balys Untersuchungen[3]) bekannt, dass unter diesen Umständen das breite Phenolband sich in die beiden schmäleren genannten Banden auflöst. Unter Berücksichtigung dieser Beobachtungen kann man versucht sein, die eigenartigen Lösungsmitteleinflüsse auf das Spektrum des Phenols in folgender Weise zu erklären[4]). Im Dampfzustande bestehen isolierte Moleküle C_6H_5OH, denen, wie den Dampfmolekülen C_6H_6 ein schmalbandiges Absorptionsspektrum eigentümlich ist. In Lösungen bestehen Solvate $C_6H_5OH \,.\, nR$, bei denen die Restaffinitäten des C_6H_5OH, sowie der addierten Moleküle R sich ausgeglichen haben. Je fester die Bindung zwischen R und dem Phenol, desto mehr wird das Dampfspektrum des Phenols modifiziert. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe haben erfahrungsgemäss die geringste Tendenz zur Bildung von Solvaten. Stärker ist diese ausgebildet bei Wasser und den Alkoholen, sowie bei Medien, die auf den Wassertypus zu beziehen sind. Auch der Einfluss von Chlorwasserstoffsäure ist im Rahmen dieser Erklärung verständlich, falls man eine Verschiebung des Gleichgewichts

$$C_6H_5OH(C_2H_5OH)n \rightleftarrows n\,C_2H_5OH + C_6H_5OH$$

im Sinne des oberen Pfeils durch HCl-Zusatz annimmt, die durch Bildung von Solvaten $(C_2H_5OH)nHCl$ oder ähnliche bedingt wird[5]).

[1]) Journ. Chem. Soc. **39**, 153 (1881); **47**, 685 (1885); vgl. u. a. Phil. Trans. R. Soc. London **208**, 475, Serie A.

[2]) Purvis und Mc Cleland, Journ. Chem. Soc. **101**, 1514.

[3]) Journ. Chem. Soc. **85**, 1347.

[4]) Vgl. Zeitschr. f. wiss. Phot. **18**, 189 (1918).

[5]) Möglicherweise kommen auch Verbindungen zwischen C_6H_5OH und HCl in Betracht.

Die Salzbildung verschiebt die Absorption des Phenols um mehr als 250 Einheiten nach längeren Wellen. Die Grösse der Verschiebung ist (s. Fig. 2) in alkoholischer wie wässeriger Lösung ungefähr gleich. Um Einflüsse der Hydrolyse auszuschalten, wurde bei Untersuchung der Natriumsalze der Phenole ein Überschuss von Natriumäthylat der alkoholischen Lösung des Phenols hinzugefügt; der Überschuss des Natriumäthylats wurde stets so gross gewählt, dass Konzentrationsvergrösserung keine weitere Wirkung hatte. (Näheres siehe im experimentellen Teil.) Gleichzeitig mit der Verschiebung der Absorption nach Rot ist infolge Salzbildung eine beträchtliche Verminderung der Tiefe des Bandes eingetreten.

II. Einfluss von Methyl und Halogen.

Die Absorptionskurven der nächsten Homologen des Phenols, der drei Kresole, sind der der Grundsubstanz sehr ähnlich (Hartley, Baly, Purvis). Hier wurden noch einige höhere Homologe untersucht, deren Spektren beträchtliche Verschiebung nach Rot im Vergleich zum Phenol aufweisen. Fig. 3 zeigt die Kurve des

1·4-Xylenol-2, die sich von der des Phenols durch noch geringere Bandentiefe unterscheidet. Salzbildung verschiebt die Absorption um etwa 250 Einheiten. Ein ähnliches Absorptionsbild bietet das

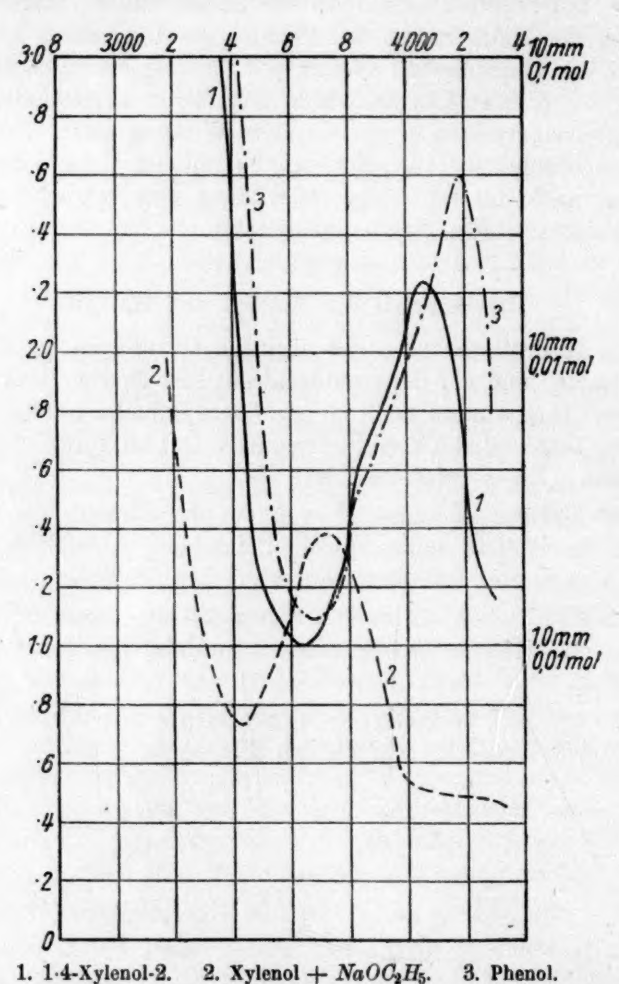
1·3-Xylenol-4. In beiden Fällen gilt das schon für das Phenol gesagte, die Tiefe des Bandes erleidet im Salze eine beträchtliche Verminderung.

Thymol, d. i. 1-Methyl-4-isopropylphenol-3(b) ist optisch dem festen 1·4-Xylenol-3(a) sehr ähnlich (Fig. 4).

(a) [Benzolring mit CH_3 oben, OH rechts oben, CH_3 unten] (b) [Benzolring mit C_3H_7 oben, OH rechts oben, CH_3 unten]

Nach meinen Messungen ist die anfängliche kontinuierliche Absorption des letzten Phenols (a) auffälligerweise mehr nach dem roten Ende verschoben, als die des Thymols; noch etwas grösser und in gleicher Richtung liegend ist die Differenz zwischen Thymol und *m*-Xylenol ($CH_3 : CH_3 : OH = 1 : 3 : 4$). Die Einführung des schwereren Radikals C_3H_7 an Stelle von CH_3 hat somit einen allerdings schwachen

hypsochromen Effekt. Ob es sich hier etwa um Versuchsfehler, veranlasst durch geringfügige Verunreinigungen der Xylenole handelt, soll noch weiter geprüft werden. Für den vorliegenden Zweck ist diese



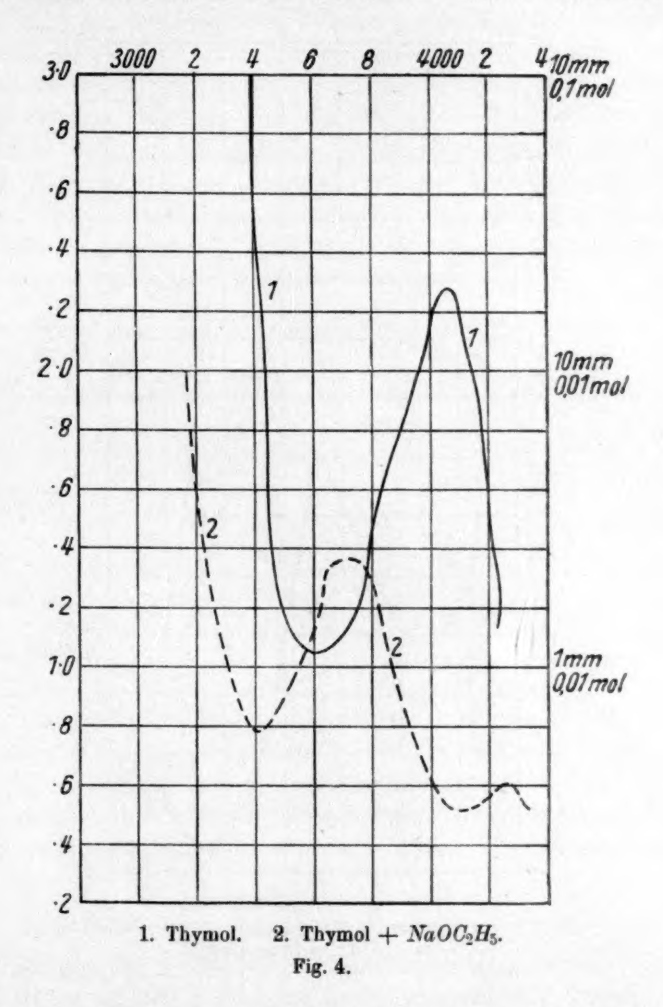
1. 1·4-Xylenol-2. 2. Xylenol + $NaOC_2H_5$. 3. Phenol.

Fig. 3.

Differenz belanglos. Die optischen Erscheinungen bei der Salzbildung des Thymols sind die gleichen, wie bei der Grundsubstanz.

Nicht wesentlich verschieden von der Wirkung des Methyls ist die des Halogens. In dieser Richtung wurde die Salzbildung bei *p*-Chlor-

und p-Bromphenol untersucht. Die Kurven der beiden Phenole[1]) sind in ihrem anfänglichen Teil kontinuierlicher Absorption fast identisch, das Absorptionsmaximum liegt bei etwa 3520, erscheint somit gegenüber dem des Phenols um etwa 160 Einheiten nach Rot ver-



1. Thymol. 2. Thymol + $NaOC_2H_5$.

Fig. 4.

schoben. Verschiedenheiten treten bei kleineren Wellenlängen auf. Hier absorbiert Chlorphenol wesentlich weniger als die Bromverbin-

---

[1]) Die Kurve des p-Chlorphenols ist ungefähr identisch mit der von Purvis und Mc Cleland (Journ. Chem. Soc. **103**, 1088 [1913]) gegebenen.

dung, bei der sich eine viel stärkere Endabsorption bemerkbar macht (vgl. hierzu die Kurven von C_6H_6, C_6H_5Cl, C_6H_5Br)[1]. Salzbildung verschiebt wieder nach Rot und das Band erstreckt sich auf eine ge-

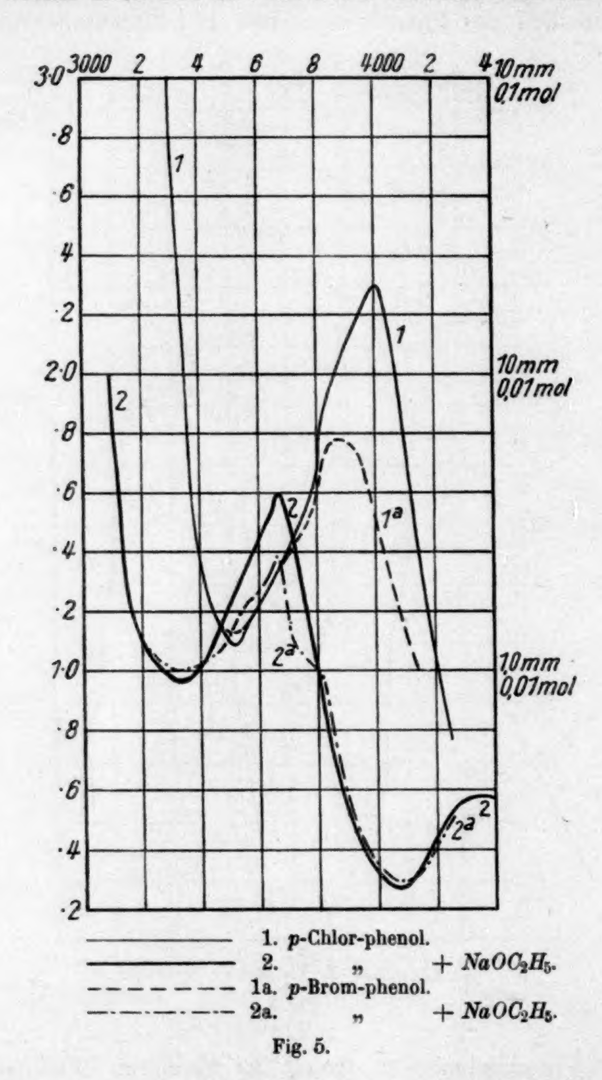


Fig. 5.

ringere Zahl von Schichtdicken, als bei der Wasserstoffverbindung. Ein zweites schwaches Band erscheint bei etwa 4050, ob dieses auch

[1]) Ley und v. Engelhardt, Zeitschr. f. physik. Chemie 74, 1.

im Phenol vorhanden und durch den Bathochromeffekt in den erreichbaren Teil des Ultravioletten verschoben ist, lässt sich nicht ohne weiteres angeben (s. Fig. 5).

Um zu einem zahlenmässigen Wert für den Bathochromeffekt zu gelangen, sind in der folgenden Tabelle die Differenzen der Schwingungszahlen für Phenol und Natriumsalz in 0·01 molarer Lösung für die Schichtdicken 10 mm und 4 mm angegeben. Infolge des nicht völlig gleichartigen Verlaufs der Kurven schliesst diese Festsetzung eine vorläufig nicht zu beseitigende Willkür in sich; der abgerundete Mittelwert aus beiden Messungen wird vorläufig als Bathochromeffekt Δ angesehen. Die Verschiebung der Stelle maximaler Absorption (des Bandenkopfes) infolge Salzbildung ist auf Grund der benutzten Methode (Absorptionsgrenzkurven) weniger gut festzustellen.

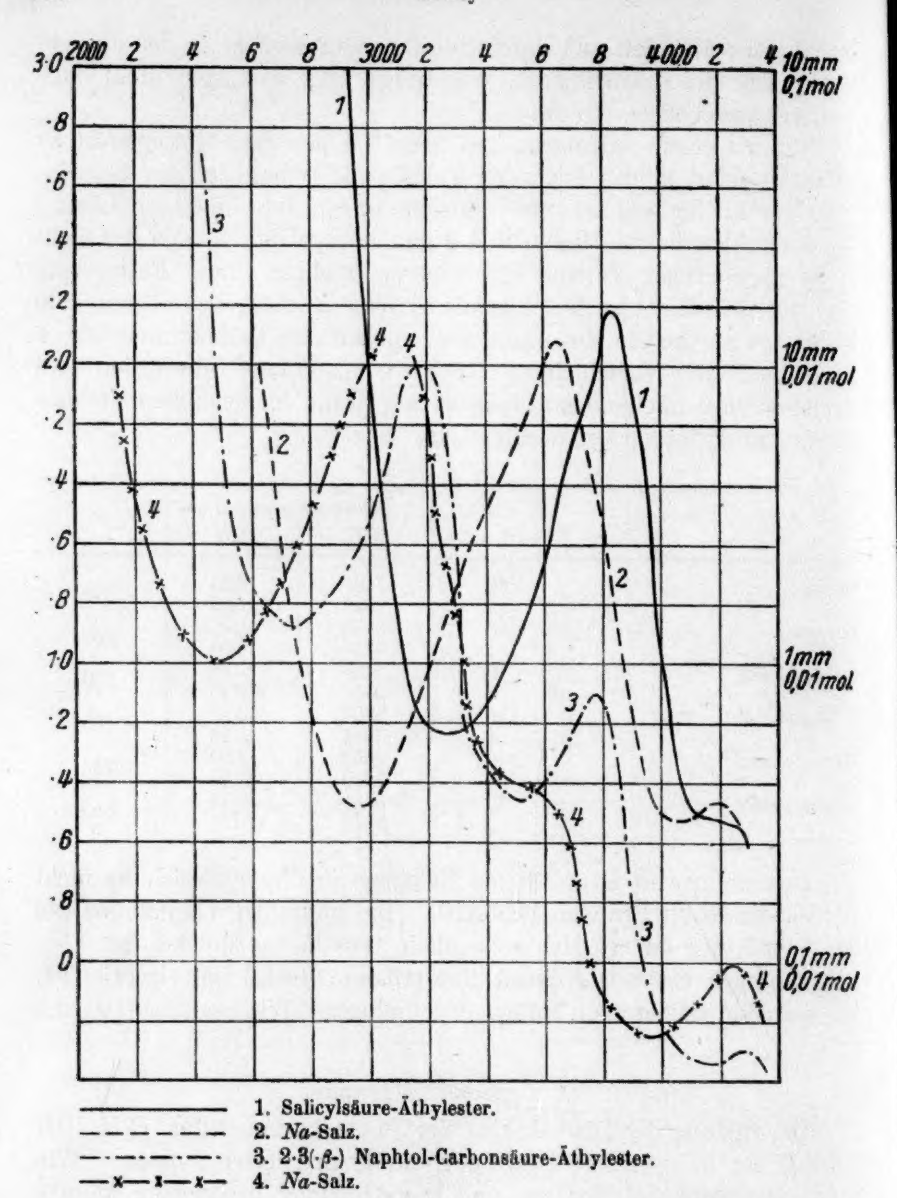
	mm 0·01 mol.	Schwingungszahlen *OH*	Schwingungszahlen *ONa*	Δ
Phenol	10	3490	3225	260
	4	3520	3266	
Thymol	10	3433	3170	260
	4	3453	3200	
1·4-Xylenol-3	10	3433	3175	250
	4	3453	3210	
1·3-Xylenol-4	10	3380	3113	265
	4	3404	3142	
p-Chlorphenol	10	3352	3080	255
	4	3370	3130	
p-Bromphenol	10	3341	3078	255
	4	3370	3125	

Bemerkenswert ist, dass die Halogene in dieser Beziehung nicht zu den reaktiven Gruppen gehören[1]). Die optischen Verhältnisse bei der Salzbildung ändern sich wesentlich, falls in das Molekül des Phenols Gruppen eintreten, denen eine grössere Reaktivität eigentümlich ist, als dem indifferenten Methyl oder Halogen. Wir beginnen mit der

III. Carboxäthylgruppe.

Die Bildung der Dialkalisalze der Phenolkarbonsäuren $C_6H_4 . OH . CO_2H$ ist in optischer Beziehung ein komplizierter Vorgang. Wie man besonders bei der *m*- und *p*-Verbindung beobachten kann[2]), lagern sich hier zwei Effekte übereinander,

[1]) Vgl. hierzu v. Auwers, Berl. Ber. **45**, 2781 (1912).
[2]) Ley und v. Engelhardt, Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 46.



1. Salicylsäure-Äthylester.
2. *Na*-Salz.
3. 2·3(·β-) Naphtol-Carbonsäure-Äthylester.
4. *Na*-Salz.

Fig. 6.

1. ein hypsochromer:

$$C_6H_4 . OH . COOH \longrightarrow C_6H_4 . OH . COONa ,$$

2. ein bathochromer:

$$C_6H_4 . OH . COOH \longrightarrow C_6H_4 . ONa . COOH.$$

Letzterer wird rein beobachtet bei dem Ester; Salicylsäureäthylester besitzt (Fig. 6) ein sehr tiefes Band bei etwa 3300. Die Kurve des Alkalisalzes erscheint gegenüber der vorigen um über 300 Einheiten verschoben, das Band liegt bei etwa 2950. Von ähnlicher Grössenordnung ist der Bathochromeffekt bei der Salzbildung der 2·3-Oxynaphtoesäure, dem Analogon der Salicylsäure. Diese Säure zeigt

Salicylsäure   2·3-Oxynaphtoesäure

nach bisher nicht veröffentlichten Untersuchungen von W. Gräfe zwei deutliche Bänder bei 2750 und 3550. Die Salzbildung im Sinne:

$$C_{10}H_6 . OH . CO_2H \longrightarrow C_{10}H_6 . OH . CO_2Na$$

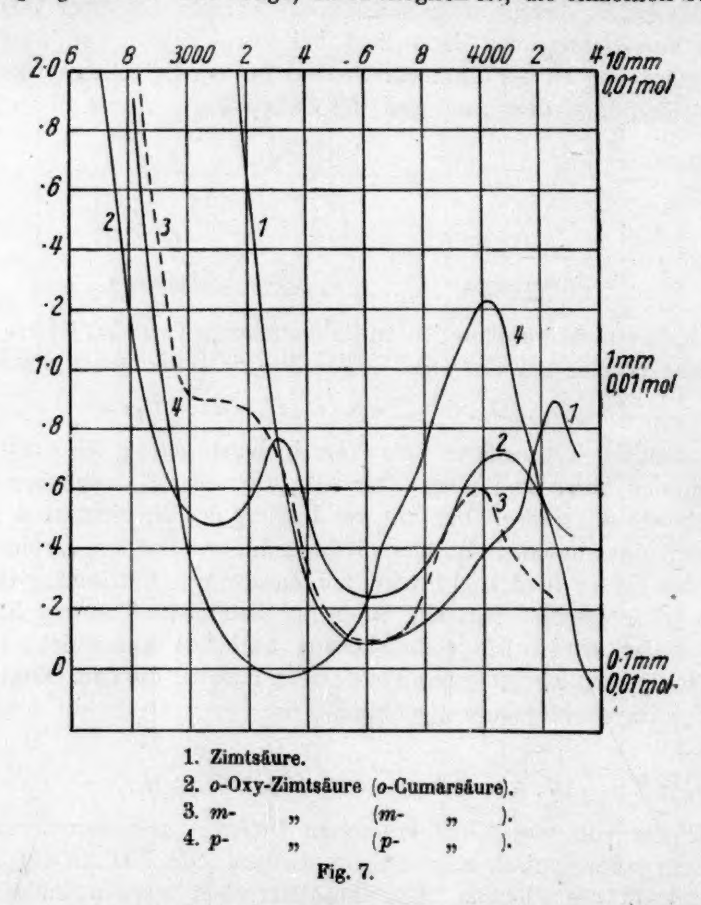
wirkt deutlich hypsochrom, die Verschiebung beträgt über 50 Einheiten nach kürzeren Wellen. Der Äthylester (Fig. 6) absorbiert ganz ähnlich wie die Säure. Der mit der Bildung des Natriumsalzes Hand in Hand gehende Effekt ist hier direkt sichtbar. Die fast farblose Lösung des Esters in Alkohol wird auf Zusatz von Natriumäthylat intensiv gelb; dasselbe tritt ein, wenn der Ester in wässeriger Natronlauge gelöst wird. Die gelbe Lösung verblasst allmählich, indem gleichzeitig deutlich gelbgrüne Fluoreszenz auftritt, die dem Dinatriumsalz der Oxynaphtoesäure eigentümlich ist.

IV. Die Gruppe $CH : CH . COOC_2H_5$.

Effekte von wesentlich grösserem Umfange resultieren aus der Einführung der typisch ungesättigten Gruppe $CH : CH . COOC_2H_5$ in das Molekül des Phenols. Ehe diese dargelegt werden, mögen die Absorptionsverhältnisse der drei isomeren Oxyzimtsäuren besprochen werden. Die Einführung der Hydroxylgruppe in die Zimtsäure modifiziert die Absorption der letzteren in erheblicher und je nach der Stellung des Substituenten verschiedener Weise.

o-Oxyzimtsäure (*o*-Cumarsäure) besitzt zwei Stellen deutlich selektiver Absorption bei etwa 3080 und 3650. In der *m*-Verbindung ist das erste Band bei etwa 3100 nur angedeutet, während das zweite

(etwa 3600) bei geringeren Schichtdicken auftritt. Es handelt sich somit in diesem Spektralgebiet um eine etwas verstärkte Absorption. Wie die Fig. 7 weiter zeigt, liegt das zweite Band für *o*- und *m*-Oxyzimtsäure sowie für Zimtsäure ungefähr bei gleichen Schwingungszahlen. Die Frage, ob es möglich ist, die einzelnen Stellen



1. Zimtsäure.
2. *o*-Oxy-Zimtsäure (*o*-Cumarsäure).
3. *m*- „ (*m*- „).
4. *p*- „ (*p*- „).

Fig. 7.

selektiver Absorption in der *o*- und *m*-Verbindung bestimmten Funktionen der *OH* und $C_2H_2 . COOH$-Gruppen in Verbindung mit dem Benzolkern zuzuordnen, ist von grosser Bedeutung; sie soll erst nach Untersuchung der Absorption anderer stellungsisomerer Benzolverbindungen mit reaktiven Gruppen nach Art der genannten erörtert werden. In der *p*-Verbindung sind die beiden Stellen selektiver Absorption zu einem einzigen breiten Bande verschmolzen, bei etwa 3300.

Die anfängliche Absorption der *o*-Verbindung erscheint am meisten, die der *m*-Verbindung am wenigsten nach Rot verschoben, das Paraderivat nimmt eine Mittelstellung ein. Die Schwingungszahlen der drei Säuren betragen für 0·01 mol. alkoholischer Lösungen und verschiedene Schichtdicken:

	o-	*m*-	*p*-
10 mm	2711	2836	2810
4 mm	2752	2877	2840

Es liegen hier somit ähnliche Verhältnisse vor, wie bei den Oxybenzalacetophenonen und Oxybenzalindandionen[1]).

$C_6H_5 . CO . CH : CH . C_6H_4 . OH$ $C_6H_4 \langle {CO \atop CO} \rangle CH : CH . C_6H_4 . OH$

Alkalisalze:			Alkalisalze:	
o: gelb	rotgelb		*o*: orangegelb	—
m: weiss	blassgelb		*m*: gelb	gelb
p: blassgelb	dunkelgelb		*p*: orangegelb	orange

Übereinstimmend weisen alle diese Verbindungen die Konstitution

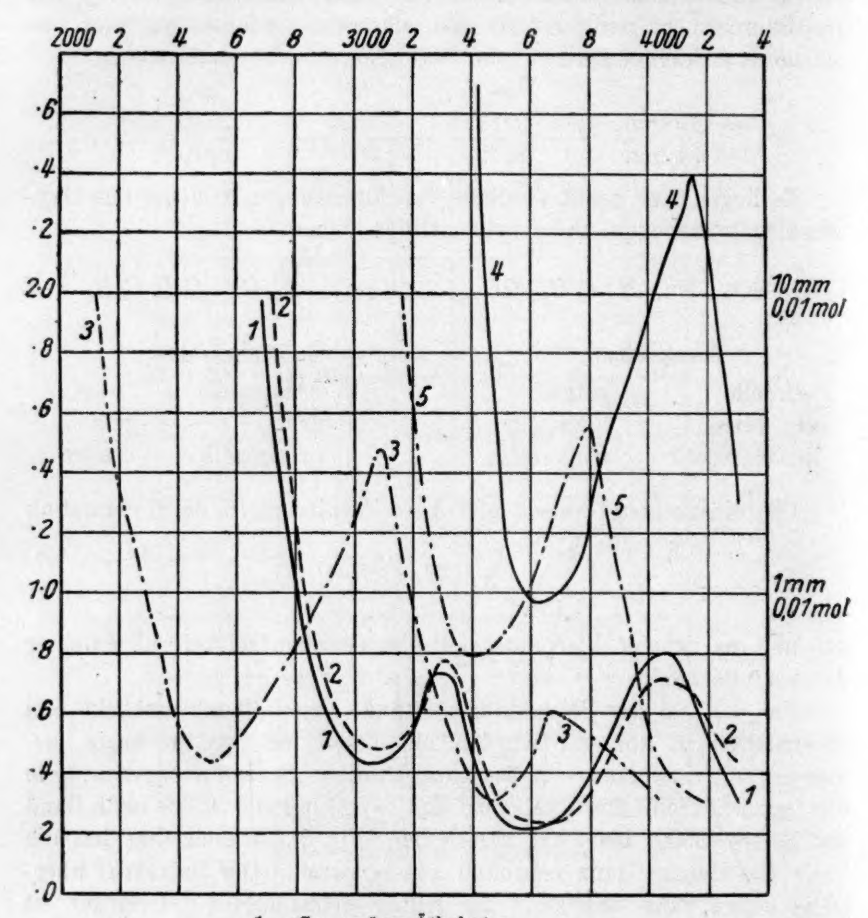
$$\langle\;\;\rangle-CH{=}CH-\underset{|}{C}{=}O$$

auf und es scheint hier eine optische Gesetzmässigkeit allgemeiner Art vorzuliegen.

Um den bei der Salzbildung stattfindenden Bathochromeffekt rein untersuchen zu können, wurden die Ester der Oxyzimtsäuren gemessen, die erwartungsgemäss ganz ähnliche Spektren ergaben, wie die freien Säuren. Im Alkalisalze der *o*-Verbindung ist das erste Band des Esters (3050) bis 2500 verschoben (Fig. 8). Gleichzeitig hat die Tiefe des Bandes ganz erheblich zugenommen. Der Salzeffekt übersteigt somit ganz bedeutend die früher beobachteten. Geringer ist die Veränderung des zweiten Bandes durch Salzbildung, das um etwa

[1]) v. Kostanecki, Berl. Ber. **29**, 233; **30**, 2138; vgl. Kayser, Spektroskopie **3**, 289. Die gleiche spektrale Abhängigkeit von der Stellung der Gruppen im Benzolkern findet man übrigens bei *o*-, *m*- und *p*-Nitrophenol und den drei isomeren Oxybenzaldehyden (Waliaschko, Russ. physik.-chem. Ges. **45**, 1 [1913]). Die *o*- und *m*-Verbindungen besitzen eine zweibandige Absorptionskurve, während sich in dem *p*-Derivat nur ein breites Band findet. Auch die Kurven der Salze dieser Phenole weisen gewisse Ähnlichkeit mit den Spektren der Oxyzimtsäuren auf. Auf diese für Konstitutionsfragen wichtigen Beziehungen wird später zurückzukommen sein.

150 Einheiten nach längeren Wellen vorrückt. Der Bathochromeffekt ist hier in der *o*-Reihe mit einer sehr deutlich sichtbaren Veränderung



1. *o*-Cumarsäure-Äthylester.
2. *o*-Cumarsäure.
3. *Na*-Salz des *o*-Cumarsäure-Äthylesters.
4. *o*-Hydro-Cumarsäure-Äthylester.
5. *Na*-Salz desselben.

Fig. 8.

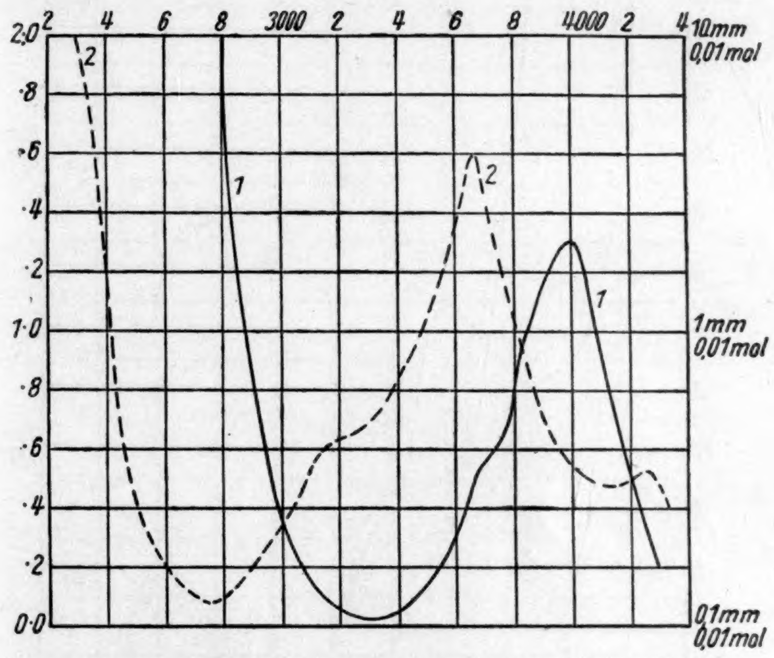
verbunden: *o*-Cumarsäureäthylester löst sich in Natriumäthylat mit intensiv gelber Farbe auf[1]); in wässerig-alkalischer Lösung sind die

---

[1]) Fries, Lieb. Ann. **362**, 11.

Erscheinungen ähnlich wie bei 2·3-Oxynaphtoesäureester, die stark gelbe Lösung wird allmählich heller unter gleichzeitigem Auftreten einer intensiven grünen dem Dinatriumsalze eigentümlichen Fluoreszenz.

Weniger in die Augen fallend, aber immerhin noch recht deutlich sind die sichtbaren Effekte der Salzbildung in der *p*-Reihe. Im Natriumsalz des *p*-Oxyzimtsäuremethylesters (Fig. 9) erscheint der Kopf des Bandes bis etwa 2800 verschoben, d. h. um etwa 500 Einheiten.



1. *p*-Cumarsäure-Methylester. 2. *p*-Cumarsäure-Methylester + $NaOC_2H_5$.

Fig. 9.

Die Salzkurve ist der des Phenols sehr ähnlich; ob das in ersterer bei etwa 4150 sichtbare Band nicht etwa durch die Methode vorgetäuscht ist, lässt sich erst nach einer quantitativen Messung entscheiden.

Etwas komplizierter sind die Kurven der *m*-Verbindung, bei der der Bathochromeffekt am geringsten ist. Das in der Säure und dem Ester übereinstimmend durch einen Knick in der Absorptionskurve angedeutete Band bei etwa 3100 tritt im Estersalz nach Rot verschoben mit beträchtlicher Intensität hervor, eine Tatsache, die mit

Rücksicht auf andere Befunde an dieser Stelle erwähnt werden möge. Jenseits 3400 ist die Absorptionskurve weniger durchsichtig, es hat den Anschein, als ob durch die Salzbildung im Gebiete kürzerer Wellen

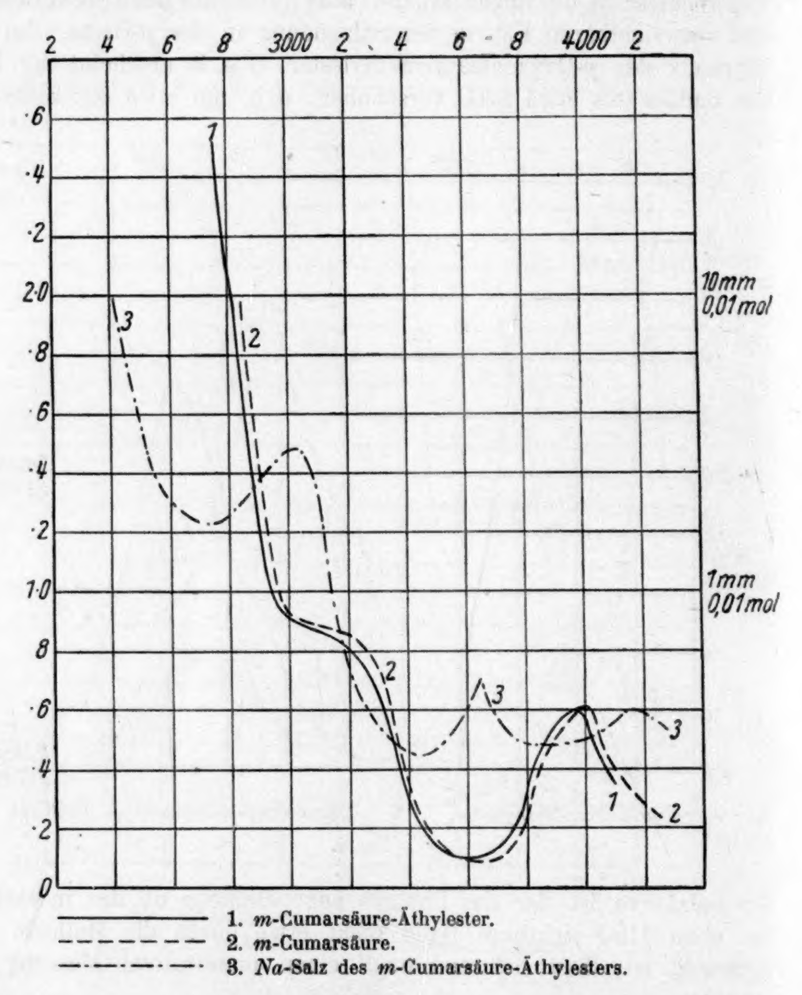
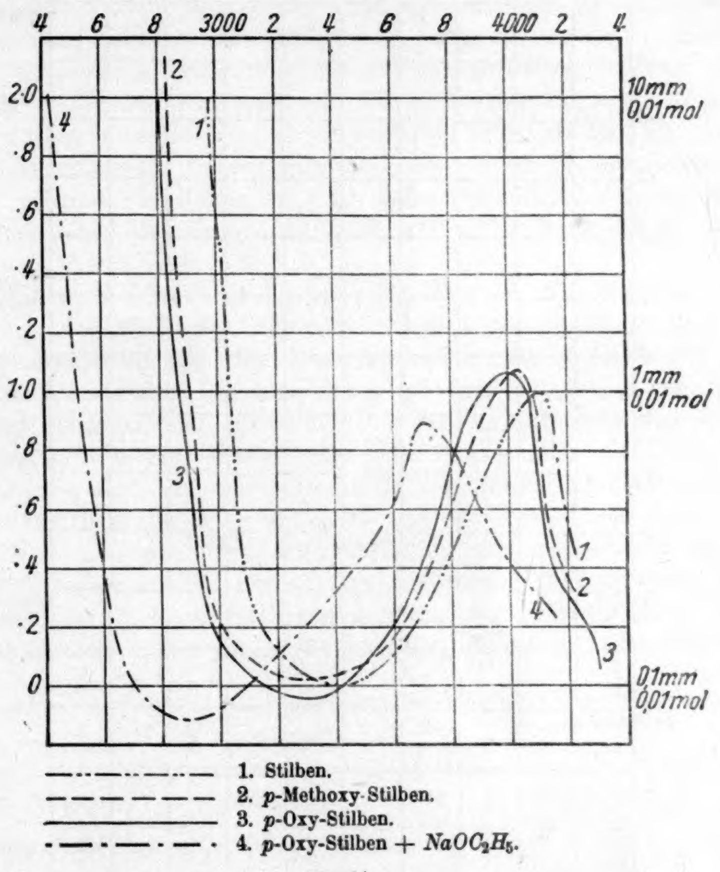


Fig. 10.

zwei Banden auftreten, es ist aber möglich, dass diese nur durch die angewendete Methode vorgetäuscht sind; dieser Teil der Absorptionskurve kann nur unter Vorbehalt gegeben werden (Fig. 10).

Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass durch Angliederung

eines kohlenstoffhaltigen ungesättigten Restes $CH:CH.COOC_2H_5$ an das Molekül des Phenols der Bathochromeffekt bei der Salzbildung verstärkt wird. Die Wirkung ist am grössten in *o*-Stellung, aber auch bei den anderen Stellungen ziemlich bedeutend, wesentlich ist



1. Stilben.
2. *p*-Methoxy-Stilben.
3. *p*-Oxy-Stilben.
4. *p*-Oxy-Stilben + $NaOC_2H_5$.

Fig. 11.

das Moment des Ungesättigtseins, denn beim Übergang der Gruppe $CH:CH.COOC_2H_5$ in die gesättigte Gruppe $CH_2.CH_2.COOC_2H_5$ erleidet die Grösse des Bathochromeffekts einen bedeutenden Rückgang. Es liess sich diese Tatsache sehr gut bei dem Äthylester der *o*-Oxyhydrozimtsäure (Melilotsäure) nachweisen, deren Absorption in Fig. 8 zu sehen ist. Das Band des Esters liegt bei etwa 3620,

Salzbildung verschiebt es bis 3400, der Δ-Wert beträgt etwa 290 Einheiten, ist somit zwar etwas grösser als bei den Phenolen mit gesättigten Seitenketten, aber doch wesentlich kleiner als bei der un-

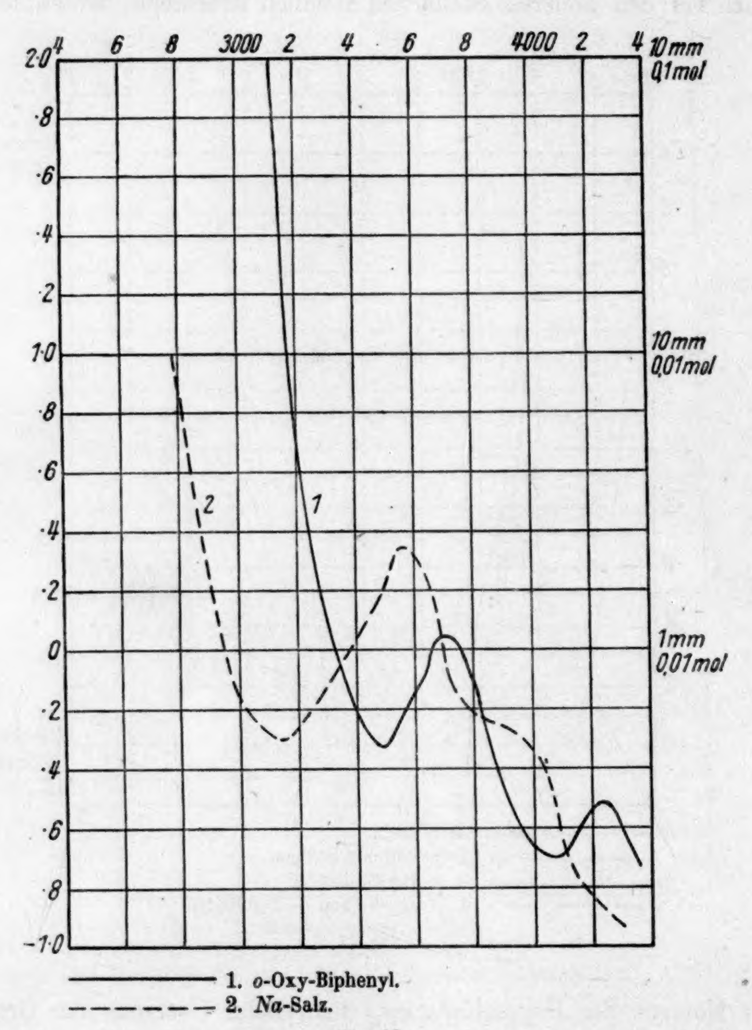


Fig. 12.

gesättigten Verbindung; in Übereinstimmung mit jenen hat bei der Salzbildung des Melilotsäureesters die Tiefe des Bandes eine wesentliche Verringerung erfahren.

V. Andere ungesättigte Gruppen.

Wesentlich geringer ist der Bathochromeffekt der Gruppe C_6H_5 $CH:CH$, der am *p*-Oxystilben studiert wurde. Wie Fig. 11 zeigt, wird durch die Einführung eines Hydroxyls in *p*-Stellung des Stilbens[1]) die Absorption dieses Kohlenwasserstoffes beträchtlich nach Rot verschoben. Die Kurve des Oxystilbens ist, was aus Analogien zu erwarten war, wenig verschieden von der des *p*-Methoxystilbens, die ebenfalls in Fig. 11 gezeichnet ist. Infolge Salzbildung wird die anfängliche Absorption des Phenols um etwa 360 Einheiten nach längeren Wellen verschoben. Ungleich den anderen unter IV untersuchten Fällen, erleidet die Bande im Salz keine Vertiefung, sondern der Bathochromeffekt der Gruppe $C_6H_5CH:CH$ ist geringer, als der des Systems $C_2H_5OOC.CH:CH$.

Schliesslich wurde der Einfluss des Phenyls, das ebenfalls als reaktive (und ungesättigte) Gruppe aufgefasst werden kann, im *o*-Oxybiphenyl untersucht (Fig. 12). Diese Verbindung ist im Gegensatz zu dem Kohlenwasserstoff, Biphenyl, durch ein ziemlich einfach gebautes Spektrum ausgezeichnet, in dem zwei Banden bei 3480 und 4050 hervortreten. Im Salz erleidet die erste Bande unter gleichzeitiger Verschiebung nach Rot eine wesentliche Verstärkung ihrer Intensität, von der zweiten Bande ist im Salze nur noch eine Andeutung bei etwa 3850 vorhanden. Mit der Salzbildung wird zugleich die ultraviolette Fluoreszenz des Phenols ins sichtbare Gebiet gerückt, die alkalische Lösung des *o*-Oxybiphenyls fluoresziert prächtig blau.

Schliesslich mögen noch die bei den Phenolen mit reaktiven

	Gruppe	mm 0·01 mol.	Schwingungszahlen		Δ
			OH	ONa	
Salicylsäureäthylester . .	$COOC_2H_5$	10 4	3000 3053	2625 2675	380
o-Oxyzimtsäureäthylester .	$CH:CH.COOC_2H_5$	10 4	2687 2720	2120 2160	560
m-Oxyzimtsäureäthylester .	$CH:CH.COOC_2H_5$	10 4	2810 2842	2410 2480	380
p-Oxyzimtsäureäthylester .	$CH:CH.COOC_2H_5$	10 4	2793 2823	2300 2360	480
p-Oxystilben.	$CH:CHC_6H_5$	10 4	2803 2823	2430 2471	360
o-Oxybiphenyl	C_6H_5	10 4	3163 3225	2772 2840	390

[1]) Ley, Zeitschr. f. wiss. Phot. **18**, 178 (1918).

Seitenketten gemessenen Bathochromeffekte zusammengestellt werden, die Zahlen beziehen sich wieder auf 0·01 molare Lösungen und die Schichtdicken 10 und 4 mm (vgl. umstehende Tabelle).

VI. Bathochromeffekt einiger Enole.

Bei der grossen Übereinstimmung zwischen Phenolen und Enolen in chemischer Beziehung waren auch bei letzteren ähnliche optische Effekte zu erwarten. Seit langem ist bekannt[1]), dass das Natriumsalz des Acetessigesters, d. h. Oxycrotonsäureesters (I), wesentlich stärker absorbiert, als Äthoxycrotonsäureester (II):

$$\text{(I)}\quad CH_3 . \underset{\displaystyle |\atop \displaystyle ONa}{C} : CH . COOC_2H_5$$

$$\text{(II)}\quad CH_3 . \underset{\displaystyle |\atop \displaystyle OC_2H_5}{C} : CH . COOC_2H_5$$

in dem die Enolform des Acetessigesters fixiert ist. Ausserdem zeigt das Salz ein deutlich ausgesprochenes Band bei etwa 3700, während (s. Fig. 13) der Ester scheinbar nur kontinuierlich absorbiert. Diese Tatsache wird nach Hantzsch[2]) so gedeutet, dass in den Alkalisalzen die Aciform in einem besonderen Zustande vorhanden ist: zwischen

$$\begin{array}{ccc} & O & \\ CH_3 . C & & Me \\ \| & & \vdots \\ H . C & & O \\ & C & \\ & | & \\ & OC_2H_5 & \end{array}$$

$$Me = K,\ Na$$

dem Metallatom und der Karbonylgruppe wird ein intramolekularer Nebenvalenzausgleich angenommen, der die Alkalisalze des Azetessigesters zu inneren Komplexsalzen (sog. conjugierten Salzen) macht. Lifschitz[3]) erblickt in derartigen fünf- oder sechsgliedrigen Komplexen mit intramolekularem Nebenvalenzausgleich — und zwar nur

[1]) Baly und Desch, Journ. Chem. Soc. 85, 766 (1904).
[2]) Berl. Ber. 43, 3049.
[3]) Änderung der Lichtabsorption bei der Salzbildung, Stuttgart 1914, S. 5.

in Systemen dieser Gliederzahl — eine neue Klasse von Chromophoren, denen bestimmte Eigenfrequenzen zukommen sollen. Diese optischen Befunde werden ergänzt durch Beobachtungen am Natriumsalz des Benzoylessigesters (III) und am Äthoxyzimtsäureester (IV)

$$\text{(III)}\quad \begin{array}{l} C_6H_5\,.\,C:CH\,.\,COOC_2H_5 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\, ONa \end{array}$$

$$\text{(IV)}\quad \begin{array}{l} C_6H_5\,.\,C:CH\,.\,COOC_2H_5 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\, OC_2H_5 \end{array}$$

die in demselben Verhältnis stehen, wie Natracetessigester und Äthoxycrotonsäureester. Es ist erwiesen[1], dass der Ester eine Stelle selektiver Absorption bei etwa 3900 besitzt, in Gestalt eines sehr flachen Bandes, das im Natriumsalz bedeutend an Intensität gewinnt. Es handelt sich somit um einen optischen Effekt, der dem bei gewissen Phenolen beobachteten durchaus vergleichbar ist.

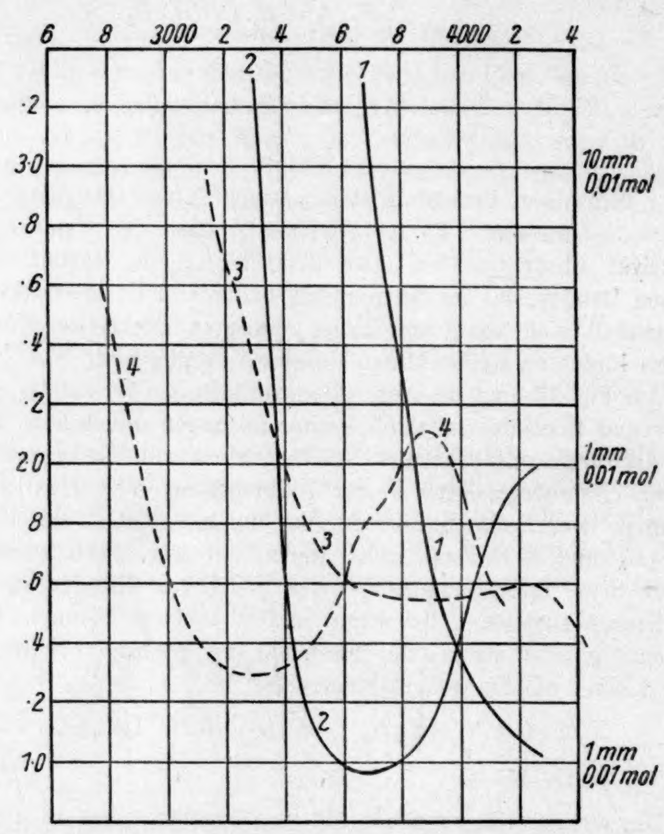
Aus Fig. 13 sind die Absorptionsverhältnisse der zuletzt erwähnten Enole und Enolsalze in alkoholischen Lösungen ersichtlich. Die Kurve des Äthoxycrotonsäureesters ist der Arbeit von Baly und Desch, die des Natracetessigesters der Untersuchung von Hantzsch entnommen. Der Bathochromeffekt, der durch Vergleich der Kurven für ROC_2H_5 und $RONa$ nur sehr angenähert angegeben werden kann, ist für beide Enole schätzungsweise gleich (im Mittel etwa 430, aus den Grenzabsorptionen bei 4 mm in 0·01 molarer Lösung). Der Effekt ist somit grösser als bei den Phenolen mit gesättigter Seitenkette, jedoch kleiner als bei *o*-Cumarsäureester.

$$\text{(1)}\quad \begin{array}{l} R\,.\,C:CH\,.\,C\,.\,OC_2H_5 \\ \quad\; | \qquad\quad \| \\ \quad\; O-Me-O \end{array} \qquad\qquad \text{(2)}\quad \begin{array}{l} R\,.\,C:CH\,.\,CO\,.\,OC_2H_5 \\ \quad\; | \\ \quad\; O' \end{array}$$

Die weitere Untersuchung hat nun ergeben, dass in konzentriert alkoholischer und verdünnt wässeriger Lösung die Spektren unwesentlich verschieden sind. In letzterer Lösung kann wegen der grossen Ionisierungstendenz der Alkalimetalle nur das Ion (2) in nennenswerter Konzentration vorhanden sein, nicht aber das Inner-

[1] Ley, Berl. Ber. **51**, 1808 (1918). Die Tatsache, dass bei der Salzbildung eines Enols die letzterem zukommende selektive Absorption (wie bei den Phenolen) lediglich nach längeren Wellen verschoben wird, ist experimentell zuerst von Hantzsch beim Enol des Oxalessigesters nachgewiesen (Berl. Ber. **48**, 1407 [1915]). Dem obigen Beispiel (Äthoxyzimtsäureester) kommt mit Rücksicht auf das Acetessigesterproblem insofern ein Interesse zu, als Benzoylessigester dem Azetessigester besonders nahe steht.

komplexsalz (1). Ob letzteres in der konzentriert alkoholischen Lösung existiert, lässt sich auf Grund der optischen Untersuchung allein nicht mit Sicherheit entscheiden, sehr wahrscheinlich ist diese Annahme wegen der für sich geringen Tendenz der stark elektropositiven



1. Äthoxy-Crotonsäureester.
2. *Na*-Acetessigester.
3. β. Äthoxy-Zimtsäureester
4. *Na*-Benzoxylessigester.

Fig. 13.

Metalle zur Bildung komplexer Verbindungen nicht. Die Versuchsergebnisse sind auf Tafel 14 gegeben. Unter *A*—*C* sind die Grenzabsorptionen alkoholischer Lösungen des Natriumbenzoylessigesters (*NaB*) bei Überschuss von Natriumäthylat in den Konzentrationen 0·002, 0·02 und 0·1 molar dargestellt. Die anfänglichen kontinuierlichen Absorptionen sind bis auf unvermeidliche Versuchsfehler fast

identisch, die Stelle maximaler Durchlässigkeit verschiebt sich mit zunehmender Konzentration etwas nach höheren Schichten, das Salz zeigt somit keineswegs völlige optische Konstanz. Für die 0·1 molare Lösung mussten sehr geringe Schichtdicken 0·2—0·04 mm verwendet werden; unter letztere Grenze zu gehen, verbot sich wegen der unter diesen Umständen stärker hervortretenden Versuchsfehler. Das Band erscheint in Alkohol bei etwa $\frac{1}{\lambda} = 3300$. In 0·002 molarer wässeriger

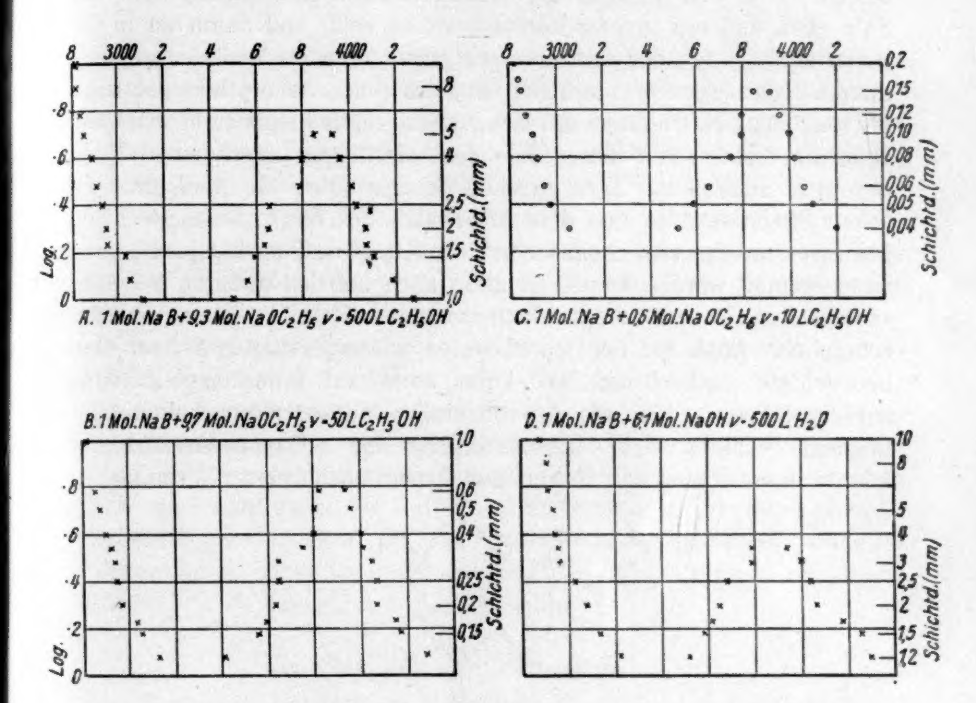


Fig. 14.

Lösung (Tafel 14, Fig. *D*) erleidet es eine geringe Verschiebung nach kürzeren Wellen, die auf etwa 30 Einheiten geschätzt wird; etwas analoges wurde aber auch bei Phenolnatrium beobachtet. Auch diese Tatsache spricht für die Zugehörigkeit der Enole zu den Phenolen in optischer Beziehung. Somit absorbieren die Ionen und undissoziierten (aber dissoziationsfähigen) Moleküle

$$C_6H_5O' \quad \text{und} \quad C_6H_5ONa$$

$$C_6H_5CO' : CHCOOC_2H_5 \quad \text{und} \quad C_6H_5C(ONa) : CHCOOC_2H_5$$

ungefähr gleich, eine Tatsache, die für eine Reihe von anorganischen Säuren von K. Schaefer[1]) festgestellt ist. Die annähernde spektrale Gleichheit der genannten Phenol- und Enolsalze in dissoziiertem und undissoziiertem Zustande lässt sich kaum verstehen, wenn man für letztere Innerkomplexbildung annimmt. Aus allen Untersuchungen über innere Komplexsalze[2]) geht hervor, dass das Metall ein strukturell wesentlicher Bestandteil des Moleküls ist. Nach Entfernung desselben durch den Prozess der elektrolytischen Dissoziation hört das Salz eben auf, ein inneres Komplexsalz zu sein, und damit ist in der Regel auch eine mehr oder weniger grosse optische Veränderung verknüpft. Von einer wesentlichen Änderung des Absorptionsspektrums ist aber beim Natriumsalz des Benzoylessigesters nichts zu beobachten, vielmehr verhält sich dieses Salz den wirklichen Innerkomplexsalzen durchaus unähnlich. Zum gleichen Schluss führt die Analogie zwischen Phenolnatrium und dem Alkalisalz[3]) des Benzoylessigesters; da bei ersterem aus rein chemischen Gründen keine Innerkomplexbildung angenommen werden kann, ist diese auch bei den anderen β-Ketonsäureestersalzen mit stark elektropositiven Metallen ganz unwahrscheinlich. Auch der bei den Phenolen mit ungesättigten Seitenketten beobachtete Bathochromeffekt kann nicht auf Innerkomplexbildung zurückgeführt werden, wie das von einigen Autoren[4]) anscheinend für möglich gehalten wird. Die Alkalisalze der *o*-Oxybenzoesäureester könnte man analog den Salzen der Oxycrotonsäureester formulieren:

---

[1]) Siehe besonders die optischen Untersuchungen über Nitrate, Zeitschr. f. wiss. Phot. **8**, 212 (1910); **17**, 193 (1918).

[2]) Siehe u. a. Ley, Berl. Ber. **42**, 369 (1909); Ley und Hegge, Berl. Ber. **48**, 70 (1915).

[3]) Dass die scheinbare Unabhängigkeit des Spektrums von Alkalisalzen, in denen Innerkomplexbildung angenommen wird, von der Dissoziation zu begrifflichen Schwierigkeiten führt, ist auch Lifschitz klar geworden. Um diese zu umgehen, nimmt er an, dass der Nebenvalenzring auch in den Ionen bestehen bleibt, indem an Stelle des Metalls das negative Elektron tritt, eine Annahme, für die eine nähere Begründung fehlt (siehe Änderungen der Lichtabsorption, S. 14, Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 562 (1914).

[4]) Pfeiffer, Ann. d. Chemie **411**, 288 (1916).

Bei dem durch weit stärkeren Bathochromeffekt ausgezeichneten Salze des *o*-Oxyzimtsäureesters fällt die Unhaltbarkeit einer entsprechenden Formulierung:

(A) C_6H_4 mit $CH{=}CH{-}C(.OR){=}O \cdots Me{-}O$ (Ring)   (B) C_6H_4 mit $CH_2{-}CH_2{-}C({-}OR){=}O \cdots Me{-}O$ (Ring)

sofort in die Augen; es müsste hier ein achtgliedriger Ring entstehen (A), d. h. ein System, das bei tatsächlichen Innerkomplexsalzen niemals beobachtet wurde[1]). Stände der starke optische Effekt mit der Ausbildung eines Nebenvalenzringes in ursächlichem Zusammenhange, so wäre nicht einzusehen, weshalb nicht auch bei der hydrierten Verbindung, z. B. *o*-Oxyhydrozimtsäureester ein analoger Bathochromeffekt auftreten sollte, denn auch hier steht der Annahme eines Ringsystems (B) nichts im Wege. Das Ausbleiben jenes Effektes weist darauf hin, dass andere Ursachen in Frage kommen.

In diesem Zusammenhange sei noch erwähnt, dass auch die Annahme chinoider Konstitution bei *o*-Cumarsäureester zur Erklärung der hier besonders auffälligen gelben Farbe des Alkalisalzes herangezogen wurde[2]). Wie jedoch die Untersuchung der Absorptionsspektra exakt erwiesen hat, ist diese Annahme sehr unwahrscheinlich, denn auch in der *m*-Reihe ist der Bathochromeffekt, wenn auch nicht in gleicher Stärke, so doch graduell ähnlicher Weise vorhanden, während bekanntlich *m*-Chinoide nicht existenzfähig sind. Wesentlich für die Tatsache, dass Enolsalze existenzfähig sind:

$$R{-}\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}{-}O{-}Na \quad \text{bzw.} \quad R{-}\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}{-}O'$$

ist offenbar die Häufung von Konjugationen in dem mit dem Hydroxyl verbundenen System $RC:C$. Hierfür spricht vor allem die Existenz sogenannter offener Phenole[3]) wie das vom Diphenylbutadiën sich ableitende intensive gelbe Natriumsalz:

$$C_6H_5{-}\underset{ONa}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH{=}CHC_6H_5.$$

---

[1]) Auch die Formulierung der Salze der Dioxyanthrachinone als Innerkomplexsalze mit mehr als sechsgliedrigen Ringsystemen nach R. Scholl (Berl. Ber. **51**, 1419) unterliegt starken Bedenken.

[2]) Fries und Klostermann, Ann. d. Chem. **362**, 4.

[3]) Wieland, Berl. Ber. **40**, 4827.

Die Konstruktion eines sechsgliedrigen Ringes mit Natrium als Ringglied ist wohl kaum diskutabel, da wasserbeständige Alkalisalze, deren Metallnebenvalenzen durch äthylenhaltige Komplexe abgesättigt sind, unter keinen Umständen existenzfähig sein dürften. Das letztgenannte Beispiel ist auch aus dem Grunde wichtig, als dadurch die von Lifschitz[1]) vertretene Ansicht widerlegt wird, nach der zur Bildung beständiger Enolsalze die Mitwirkung einer zweiten Karbonylgruppe (durch Herstellung eines sechsgliedrigen Nebenvalenzringes) unumgänglich notwendig sei.

Dabei soll besonders betont werden, dass die Existenz innerer Alkalimetallkomplexsalze nicht etwa generell in Abrede gestellt wird. Unter gewissen Bedingungen, etwa im festen Zustande oder in Medien, die keine elektrolytische Dissoziation aufkommen lassen, dürften auch innere Komplexe der Alkalimetalle beständig sein, wie denn auch unzweifelhafte gewöhnliche Komplexsalze, z. B. Ammoniakate der Alkalisalze existenzfähig sind.

VII. Theoretisches.

A. Da somit bei den Alkalisalzen der Enole und Phenole in dissoziierenden Medien die Annahme von Innerkomplexbildung als unwahrscheinlich ausscheidet, entsteht die Frage, ob es etwa andere Erklärungsmöglichkeiten für die teilweise sehr beträchtlichen Farbdifferenzen zwischen den undissoziierten Wasserstoffverbindungen sowie ihren Salzen bzw. Ionen:

$$R.\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle OH}{C}:CH.COOR \quad \text{und} \quad R.\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle O'}{C}:CH.COOR$$

bzw.

$$R.C_6H_4.OH \quad \text{und} \quad R.C_6H_4.O'$$

gibt. Im nächsten Abschnitt soll versucht werden, die Erscheinungen von einer allgemeineren Grundlage aus zu erörtern. Auf der Basis der Koordinationslehre dürfte es möglich sein, die grossen optischen Effekte der Salzbildung der Enole vom Typus des Acetessigesters sowie einiger substituierter Phenole, wie Oxyzimtsäureester, formell zu erklären. Anknüpfend an die Untersuchungen Schaefers[2]) über die Konstitution der Salpetersäure und der Nitrate sowie an diejenigen

[1]) Änderung der Lichtabsorption, S. 52.

[2]) Loc. cit.

Hantzschs[1]) über Karbonsäuren und ψ-Karbonsäuren hat letzterer bekanntlich eine Theorie der Säuren entwickelt, deren Anwendung auf die genannten Enole und Phenole möglich erscheint[2]). Danach wäre das weniger absorbierende Enol als ψ-Säure (I) aufzufassen, in der das Wasserstoffatom vermöge seiner festen Bindung nicht abdissoziieren kann; verschieden von dieser ist die Form (II), in der das Wasserstoffatom wie bei gewissen Komplexverbindungen in die zweite Sphäre

$$\text{(I)}\quad \begin{array}{l} R-C-O-H \\ \quad\;\; \| \\ H-C-C=O \\ \qquad\quad | \\ \qquad\;\; OR \end{array} \qquad\qquad \text{(II)}\quad \left.\begin{array}{l} R-C-O \\ \quad\;\; \| \\ H-C-C=O \\ \qquad\quad | \\ \qquad\;\; OR \end{array}\right\} H(Me)$$

getreten und damit dissoziationsfähig geworden ist; von dieser stärker absorbierenden Form würden sich auch die Enolsalze mit starken Basen ableiten[3]). Die gleichen Betrachtungen sind auch auf die Oxybenzoesäure- und Oxyzimtsäureester anwendbar. Derartige Schemata stellen natürlich keine Innerkomplexe dar. Im Gegensatz zu der Innerkomplexsalzformel für die Alkalisalze der Enole (S. 424) ist das Metallatom in der obigen Koordinationsformel (II) nicht in fester Bindung mit den Gruppen $C-O-$ und $C=O$ zu denken, in ähnlicher Weise wie im $K_2[PtCl_4]$ die Kaliumatome nicht durch Affinitätskräfte gewöhnlicher Art mit dem Rest $[PtCl_4]$ verkettet sind.

B. Damit wäre rein formal eine Erklärung der Bathochromeffekte der Enole und der genannten Phenolderivate gewonnen. Schwierigkeiten stellen sich jedoch der Anwendung dieser Theorie beim Phenol selbst entgegen, da hier ein der Koordinationsformel (II) analoges Schema nicht konstruierbar ist. Da die optischen Effekte bei der Salzbildung der Phenole und Enole hinsichtlich ihrer Grösse etwa vergleichbar sind, dürfte auch eine teilweise Erklärung für letztere gewonnen werden, falls die Bathochromeffekte der Phenole dem Verständnis näher gebracht sind. Anknüpfend an den wichtigen Befund von Hantzsch[4]), dass die Salzbildung bzw. Dissoziation allein keine wesentliche optische Differenz hervorbringt, wird man folgern, dass dem Ion $R.C_6H_4.O'$

---

[1]) Berl. Ber. **50**, 1422 (1917).

[2]) Herr Geheimrat Hantzsch machte mich auf diese Möglichkeit aufmerksam.

[3]) Während Salze der β-Ketonsäureester und verwandten Verbindungen mit Metallen, die für sich zur Komplexbildung neigen, offenbar innere Komplexsalze sind; das gilt u. a. für das Kupfer-, Nickel- und Kobaltsalz des Acetessigesters, über die demnächst berichtet wird.

[4]) Berl. Ber. **41**, 1216 (1908); Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 367 (1908).

und dem undissoziierten Molekül $R.C_6H_4.OH$ eine konstitutive Verschiedenheit zukommt. Man könnte daran denken, dass diese mit dem verschiedenen Hydratationszustande des Phenols und Phenolsalzes zusammenhängt, derart, dass bei der Bildung des Ions ein Austritt

$$R.C_6H_4.OHmH_2O \longrightarrow R.C_6H_4.O'nH_2O + (m-n)H_2O$$

von Wassermolekülen erfolgt. Ein derartiger verschiedener Solvatationszustand ist durchaus möglich, scheint aber nicht das Wesen der Erscheinung zu treffen. Optische sowie rein chemische Beobachtungen legen die Annahme nahe, dass durch den Eintritt einer auxochromen Hydroxylgruppe in den Benzolkern dessen Zustand eine tiefgreifende Veränderung erleidet, und dass mit dieser die spektralen Änderungen in Beziehung stehen, eine Vorstellung, die zuerst von Kauffmann[1]) mit besonderem Nachdruck vertreten wurde. Um die verschiedenen Zustände des Benzolkerns und ihre Wandlungen durch Substitutionen zu charakterisieren, fehlt es bis jetzt an einer breiteren theoretischen Grundlage und entsprechenden Ausdrucksmitteln; diese zu schaffen, dürfte der neueren Elektroatomistik vorbehalten sein. Unter Beibehaltung des Bildes von den verschiedenen Zuständen des Benzolkerns oder allgemein der Lückenbindungen desselben, lässt sich das Verhalten mancher Benzolderivate bis zu einem gewissen Grade verstehen, wenn man an den Grundanschauungen der Thieleschen Theorie festhaltend, die Annahme macht, dass im unsubstituierten Benzol keine völlige Absättigung der Partialvalenzen zu inaktiven Doppelbindungen eingetreten, sondern an jedem Kohlenstoffatom noch ein gewisser Betrag von Partialvalenz übrig geblieben sei, der durch Substitutionen am Benzolkern, sowohl erhöht als auch erniedrigt werden kann[2]). Die Einführung reaktiver Reste, die selbst Lückenbindungen oder ungesättigte Gruppen enthalten, wirken nach dieser Richtung wesentlich stärker als indifferentere Gruppen wie Alkyle[3]) oder Halogene; durch

---

[1]) Valenzlehre.

[2]) Die Existenz freier Partialvalenz an den Kohlenstoffatomen des Benzolkerns entspricht etwa einer bestimmten Lockerung der Valenzelektronen der Kohlenstoffatome, die Vergrösserung der Partialvalenz etwa einer weiteren Lockerung der Elektronen bzw. Verbreiterung des Kraftfeldes der Valenzelektronen im Sinne Starks (siehe besonders Prinzipien der Atomdynamik III). Die Ansichten über die Natur der Benzollückenbindungen sind noch nicht zu abschliessender Klarheit vorgedrungen. Siehe hierüber v. Auwers, Ann. d. Chemie **415**, 135; zur Benzolformel Starks siehe Pauly, Journ. d. prakt. Chemie **98**, 106 (1918).

[3]) Häufung von Alkylen wirkt stärker verändernd, wahrscheinlich so, dass der olefinische Charakter der Doppelbindung etwas stärker hervortritt, worauf u. a. das

erstere, reaktive Gruppen, gehen die benzolischen Lückenbindungen in solche über, die mehr den Charakter olefinischer Bindungen zeigen.

Zu den die freie Partialvalenz vergrössernden Gruppen gehört u. a. der Wasserrest, und dieser Effekt wird verstärkt, wenn durch den Prozess der elektrolytischen Dissoziation bzw. durch die Salzbildung mit stark elektropositiven Metallen das Wasserstoffatom entfernt bzw. in den dissoziationsfähigen Zustand gebracht wird. Die bei der Bildung des Phenols bzw. Phenolanions aus Benzol in Frage kommenden Zustandsänderungen können etwa durch folgende Schemata wiedergegeben werden[1]:

OH *O'*

Parallel mit der Vergrösserung bzw. Verkleinerung der Beträge an freier Partialvalenz gehen die optischen Änderungen, d. h. die Verschiebungen der Absorption nach längeren bzw. kürzeren Wellen. Ankettung wenig reaktionsfähiger Gruppen, wie CH_3, Cl, Br verändert den im Phenol geschaffenen neuen Zustand des Benzolringes relativ wenig; anders verhalten sich wieder reaktive Gruppen mit Lückenbindungen, die mit den im Kern befindlichen Doppelbindungen eine Art von konjugierten Systemen erzeugen. Nun ist bekannt, dass konjugierte Systeme im allgemeinen chemischen Veränderungen gegenüber besonders empfindlich reagieren (z. B. in refraktometrischer Beziehung); es ist somit durchaus möglich, dass bei der Salzbildung einer Verbindung:

OH

$-C=C-C=O$

Spektrum des Hexamethylbenzols hinweist (vgl. Berl. Ber. **50**, 248), das steht im Einklang mit spektrochemischen Beobachtungen, siehe u. a. Eisenlohr, Spektrochemie, S. 109.

[1]) Dabei wird die Kékulésche Formel zu Grunde gelegt; wahrscheinlich sind die Beträge an freier Partialvalenz im Phenol (nach Einführung des reaktiven Substituenten) an jedem Kohlenstoffatom nicht gleich, wie das in der Formel angedeutet wurde.

die mehrfache Konjugationen aufweist, eine beträchtliche Zunahme der Partialvalenz einzelner Kohlenstoffatome des Benzolkernes und der Verzweigung eintritt, und somit eine erhebliche bathochrome Wirkung ausgelöst wird. Die früher (z. B. bei Cumarsäureester) studierten bedeutenden optischen Effekte bei der Salzbildung, führen wir danach in erster Linie auf Änderungen in der Konstitution des Benzolringes, richtiger des Systems (Benzolring + reaktive Seitenkette) zurück; es dürfte aber vorläufig wegen der Kompliziertheit der Fragestellungen zwecklos sein, in allzu detaillierte Vorstellungen über die spezielle Natur jener Änderungen einzutreten.

In vielen Fällen besteht der Bathochromeffekt der Salzbildung darin, dass das Spektrum der Wasserstoffverbindung mehr oder weniger stark nach Rot verschoben wird, wobei gewisse Banden eine Vertiefung, andere eine Verflachung erfahren. In anderen Fällen, über die im Zusammenhang später berichtet werden soll, ändert sich mit der Salzbildung zugleich auch der Charakter der Absorption, indem neue Banden auftreten[1]). Das scheint besonders bei Häufungen konjugierter Bindungen und bei Verkoppelungen mehrerer Ringsysteme mit Konjugationen in der Seitenkette der Fall zu sein[2]). Die Erklärung derartiger Effekte wird von Fall zu Fall verschieden sein; es kann sich hier um intramolekulare Umlagerungen handeln, bei denen sich neue Atomgruppierungen von anderem chromophoren Charakter und anderen Eigenschwingungen einstellen. Bisweilen wird es sich jedoch nicht um derartig tiefgehende molekulare Umstellungen handeln, sondern um gegenseitige Beeinflussungen einzelner ungesättigter bzw. reaktiver Gruppen, die vorläufig noch nicht exakt ausgedrückt werden können.

Theoretisch einfacher dürften vielleicht die Verhältnisse bei den Enolen liegen, wo wir an Stelle des komplizierten Benzolringes das wesentlich einfacher gebaute Äthylen vor uns haben. Im Falle des Acetessigesters (und Benzoylessigesters) könnten die Zustandsänderungen etwa folgendermassen umschrieben werden. Die Einführung des Hydr-

---

[1]) Diese Tatsache ist bisweilen schwierig festzustellen, falls etwa die Bande der Wasserstoffverbindung äusserst flach ist (siehe das Beispiel der *m*-Oxyzimtsäure).

[2]) Diese Verhältnisse sollen bei den Oxybenzalacetophenonen und analogen Verbindungen näher erörtert werden; in diesem Zusammenhange muss auch die vielfach diskutierte Frage nach der Farbänderung bei der Salzbildung der Oxychinone (Alizarin, Chinizarin u. a.) von neuem diskutiert werden. Die scheinbar jetzt durchweg gemachte Annahme, dass die Alkaliverbindungen dieser Oxychinone Innerkomplexsalze sind (vgl. Scholl, Berl. Ber. **51**, **1419** [**1918**]), muss ähnlich wie bei den Ketonsäureestern auf prinzipielle Schwierigkeiten stossen, was man bisher nicht beachtet zu haben scheint.

oxyls in das Molekül des Crotonsäureesters, der das konjugierte System

$$C=C-C=O$$

enthält, hat eine (anscheinend geringe) Vergrösserung der Partialvalenz zur Folge, die aber, wie im Falle der Phenole, mit reaktiver Seitenkette durch Salzbildung eine erhebliche Verstärkung erfährt, woraus sich der Bathochromeffekt erklärt. Wie bei den Phenolen dürften auch hier unter Umständen gegenseitige Beeinflussungen bestimmter Gruppen vorkommen; so wäre es möglich, dass bei den Alkalisalzen der Ketonkarbonsäureester, die Karbonylgruppe und das enolische Sauerstoffatom unter Vergrösserung der Partialvalenzbeträge in einen Affinitätsaustausch treten. Man käme dann zu einer ähnlichen Auffassung wie der auf S. 431 berührten, die aus der Theorie von Hantzsch abgeleitet wurde, vorläufig fehlt es aber an jeder Methode, um derartige Beeinflussungen mit Sicherheit nachzuweisen.

Auf einen sehr eigenartigen Effekt sekundärer Art in der Reihe des Benzoylessigesters muss noch hingewiesen werden: die Einführung von OC_2H_5 (und damit auch von OH) in das Molekül des Zimtsäureesters:

$$C_6H_5CH:CH.COOC_2H_5 \longrightarrow C_6H_5C(OC_2H_5):CH.COOC_2H_5$$

wirkt schwach hypsochrom[1]), was jedenfalls mit der Angliederung des Phenols an den Rest der Akrylsäure und der Bildung des konjugierten Systems:

$$C_6H_5-C=C-C=O$$

zusammenhängt[1]).

Was die Grösse des Bathochromeffekts bei den verschiedenen Enolen betrifft, so liegen hier kaum vergleichende Messungen vor. Bei Acet- und Benzoylessigester scheint dieser wesentlich grösser zu sein als bei den Phenolkarbonsäureestern, die konstitutiv mit jenen vergleichbar sind (s. Fig. 6 und 13). (Die Unterschiede dürften sich ungezwungen auf Grund der verschiedenen Lockerungsfähigkeit der Elektronen des Äthylen- und Benzolchromophors erklären.)

In einigen Fällen sind die Bathochromeffekte der Enole geringer als die hier erwähnten, und ähnliches scheint auch für gewisse Phe-

[1]) Es handelt sich hier um eine allgemeine Gesetzmässigkeit bei konjugierten Systemen, die Benzol als Bestandteil der Konjugation enthalten, siehe Ley, Berl. Ber. **50**, 243 (1917); **51**, 1808 (1918); Zeitschr. f. wiss. Phot. **18**, 177 (1918).

nole zuzutreffen; man wird dann die Annahme machen müssen, dass in der Wasserstoffverbindung der Zustand des Salzes vorgebildet ist.

Die Unmöglichkeit, die komplizierten Erscheinungen der Lichtabsorption organischer Verbindungen mit Hilfe der primitiven Vorstellungen im Sinne der Valenztheorie zu erklären, wird durch neuere Arbeiten immer überzeugender. Dass es nur durch Annahme bestimmter „Zustände" der Chromophore[1]) möglich ist, gewisse optische Effekte bei ungesättigten Verbindungen dem Verständnisse näher zu bringen, dürfte u. a. aus meinen Untersuchungen über die anomalen hypsochromen Effekte der Methyle und anderer Gruppen bei einer bestimmten Klasse ungesättigter konjugierter Verbindungen hervorgehen[2]); es ist durchaus möglich, dass derartige Zustandsänderungen auch bei der Salzbildung der Phenole und Enole (d. h. Wasserstoffverbindungen, bei denen das Wasserstoffatom nicht jonogen gebunden ist) eine Rolle spielen. Eine eingehende Beschreibung derartiger Zustandsänderungen dürfte erst auf einer elektroatomistischen Basis erfolgen können; die hier vorgetragenen Auffassungen sind lediglich als Richtlinien im Sinne einer Art Arbeitshypothese zu betrachten; ein Vorzug dieser Anschauungen scheint mir darin zu liegen, dass grössere Gebiete von gemeinsamen Gesichtspunkten aus zu übersehen sind.

Versuche.

Die Messungen der Absorptionsspektren nach der Hartleyschen Grenzabsorptionsmethode wurden in der früher wiederholt angegebenen Weise[3]) unter Benutzung des Eisenbogens ausgeführt; als Absorptionsgefäss diente das vor einiger Zeit[4]) beschriebene für kleine Schichtdicken (10—0·01 bzw. 0·02 mm). Ein Vorzug dieses Gefässes ist u. a., dass man mit geringen Mengen Lösung (einigen Kubikzentimetern) auskommt.

Zur Darstellung der Natriumsalze der Phenole wurde in einem 25 ccm-Kölbchen die entsprechende Menge Natrium rasch abgewogen, in absolutem Alkohol gelöst und mit der abgemessenen Menge der Phenollösung versetzt. Hier und da ausgeführte Titrationen der Äthylatlösung zeigten, dass die titrierte mit der abgewogenen Menge des Natriums befriedigend übereinstimmte. Der zur Zurückdrängung der Alkoholyse zugesetzte Überschuss an Natriumäthylat betrug für die 0·01

[1]) Vgl. besonders Kauffmann, Valenzlehre.

[2]) Loc. cit.

[3]) Siehe u. a. Ley, Konstitution und Farbe.

[4]) Zeitschr. f. wiss. Phot. 18, 190 (1918

mol. Lösung des Phenolsalzes etwa 10—13 Mole; die Lösung war demnach 0·01 mol. in bezug auf das Salz und etwa 0·1—0·13 mol. in bezug auf Natriumäthylat. Wie in einzelnen Fällen besonders festgestellt wurde, ist der Überschuss so gross, dass weiterer Zusatz an Äthylat keine spektrale Änderung hervorruft.

Die Konzentrationen und Schichtdicken, die zur Konstruktion der Kurven benutzt wurden, sind bei jedem Stoff in eckigen Klammern angegeben. Falls nicht besonders vermerkt, beziehen sich die Absorptionskurven auf absolut alkoholische Lösungen.

1. Von Phenol kamen zwei verschiedene Präparate zur Messung, ein durch wiederholtes Fraktionieren gereinigtes und ein sehr schön kristallisiertes Kahlbaumsches[1]) Präparat. Die Messungen stimmten untereinander und mit den von N. Waliaschko[2]) veröffentlichten überein. Die Kurven (Fig. 2) wurden auf Grund folgender Messungen konstruiert:

C_6H_5OH in C_2H_5OH [0·1 mol. 10—0·5 mm; 0·01 mol. 5—1·0 mm]

C_6H_5ONa in C_2H_5OH [0·01 mol. C_6H_5ONa + 15·8 Mole $NaOC_2H_5$; 10—0·3 mm]

C_6H_5OH in H_2O [0·1 mol. 10—1 mm; 0·01 mol. 10—1·7 mm]

C_6H_5ONa in H_2O [0·01 mol. C_6H_5ONa + 8 Mole $NaOH$; 100—0·4 mm].

Mit letzter Kurve identisch war die mit der Lösung 0·01 mol. C_6H_5ONa + 2 Mole $NaOH$ erhaltene; auch die mit C_6H_5ONa ohne Überschuss von $NaOH$ erzielte Absorptionskurve zeigt gegen die anderen nur geringe Differenzen.

Die Absorptionsmessungen des Phenols in Petroläther und Chloroform (s. Fig. 1) geschahen in 0·1 und 0·01 mol. Lösung bei 10—1 bzw. 10—0·6 mm Schichtdicke. Wegen der Eigenabsorption des letzten Lösungsmittels sind die in grösseren Schichtdicken gemessenen Grenzabsorptionen bei hohen Frequenzen etwas unsicher.

2. 1·4-Xylenol-2 wiederholt aus Alkohol umkristallisiertes Präparat, S. P. 48° [0·1 mol. 10—1 mm; 0·01 mol. 10—0·8 mm] Natriumsalz + 11·9 Mole $NaOC_2H_5$ [0·01 mol. 10—0·2 mm].

1·3-Xylenol-4, zur Reinigung im Vakuum destilliert [0·1 mol. 10—1 mm; 0·01 mol. 10—0·8 mm] Natriumsalz + 11·7 Mole $NaOC_2H_5$ [0·01 mol. 10—0·25 mm].

---

[1]) Zeitschr. f. wiss. Photogr. 18, 177 (1898).

[2]) Russ. phys. Chem. Ges. 45, 1 (1913).

Über die Lage der Absorptionen orientieren folgende Zahlen:

	1·4-Xylenol-2	*Na*-Salz	1·3-Xylenol-4	*Na*-Salz
0·1 mol. 10 mm	3370		3326	
4 mm	3391		3341	
0·01 mol. 10 mm	3433—3967, 4160	3175	3380—3921, 4152	3113
4 mm	3450—3860, 4195	3210	3404—3800, 4195	3142

3. Thymol; es stand ein sehr reines, bei 754 mm konstant bei 232·6° siedendes Präparat zur Verfügung [0·1 mol. 10—1 mm; 0·01 mol. 10—1 mm] Natriumsalz [0·01 mol. + 12·5 Mole $NaOC_2H_5$ 10 bis 0·3 mm].

4. *p*-Chlorphenol; wiederholt destilliertes Kahlbaumsches Präparat [0·1 mol. 10—0·6 mm; 0·01 mol. 6—0·4 mm]. Die Lösung des Natriumsalzes (Fig. 5 Kurve 2) war 0·01 mol. und enthielt einen Überschuss von 12·5 Mol. C_2H_5ONa [10—0·15 mm]. Unter ganz ähnlichen Bedingungen wurde

5. *p*-Bromphenol untersucht. Die 0·01 mol. Lösung des Natriumsalzes enthielt einen Überschuss von 12·3 Mol. $NaOC_2H_5$.

6. Die Absorptionskurve des Salicylsäureäthylesters zeigt gegen eine frühere Messung[1]) nur geringe Unterschiede [0·1 mol. 10—1 mm; 0·01 mol. 10—0·2 mm]. Die Lösung des Natriumsalzes war 0·1 mol. und enthielt einen Überschuss von 11·9 Mol. $NaOC_2H_5$ [10—0·3 mm].

7. Äthylester der 2·3-β-Oxynaphtoesäure. 6 g der wiederholt umkristallisierten Säure wurden mit 25 ccm 5·5%iger absolut alkoholischer Salzsäure durch sechsstündiges Kochen verestert. Der grösste Teil des Esters kristallisierte nach dem Erkalten aus und wurde aus 90%igem Alkohol umkristallisiert, S. P. 85°. Die tiefgelben Kristalle des Esters geben nur verhältnismässig schwachfarbige alkoholische Lösungen [0·05 mol. 10—2 mm; 0·01 mol. 10—1 mm; 0·001 mol. 10—0·4 mm]. Die Kurve des Natriumsalzes wurde aus zwei Lösungen abgeleitet, die in bezug auf das Estersalz 0·01 mol. waren und einen Überschuss von 13·5 bzw. 15 Mol. $NaOC_2H_5$ enthielten; sie lassen keine Unterschiede erkennen [0·01 mol. 10—0·25 mm; 0·001 mol. 10—0·4 mm].

8. Die Kurve der Zimtsäure wurde einer früheren Arbeit entnommen[2]).

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 1.

[2]) Berl. Ber. **50**, 243; **51**, 1808.

9. *o*-Cumarsäure wurde nach Ebert[1]) aus Cumarin dargestellt, und wiederholt aus Wasser umkristallisiert, S. P. 208° [0·01 mol. 10—1 mm; 0·001 mol. 10—1 mm].

Den Äthylester, S. P. 87°, erhielt ich nach der Vorschrift von Fries und Klostermann[2]). Zwei Präparate verschiedener Darstellung gaben völlig identische Absorptionskurven [0·01 mol. 10—1 mm; 0·001 mol. 10—1 mm]. Ester und Säure zeigen geringe Verschiedenheiten in der Absorption, wie folgende Zusammenstellung der Schwingungszahlen für einige Schichtdicken in mm der 0·01 mol. alkoholischen Lösung erkennen lässt:

d	Säure	Ester
10	2711	2687
5	2740	2711
2·5	2782	2760
1·0	2836	2815

Die Kurve des Natriumsalzes des *o*-Cumaresters bezieht sich auf zwei Lösungen: a) 0·01 mol. Ester + 0·123 mol. $NaOC_2H_5$, d. h. 1 Mol *Na*-Salz + 11·3 Mole $NaOC_2H_5$ in $v = 100$ [10—0·6 mm]. b) 0·001 mol. Ester + 0·0738 mol. $NaOC_2H_5$, d. h. 1 Mol *Na*-Salz + 72·8 Mole $NaOC_2H_5$ [10—1·2 mm]. Bei diesem Überschuss an Natriumäthylat war die Hydrolyse vollständig zurückgedrängt und die 0·01 und 0·001 mol. Lösungen gehorchten genau dem Gesetz von Beer.

10. *m*-Cumarsäure erhielt ich aus *m*-Aminozimtsäure nach dem Verfahren von Borsche und Streitberger[3]), S. P. 191° [0·01 mol. 10—0·3 mm; 0·001 mol. 3—1 mm]. Der aus Chloroform und Benzin wiederholt umkristallisierte Äthylester schmilzt bei 70—71° [0·01 mol. 10—0·1 mm]. Natriumsalz des Esters: [0·01 mol. + 12·5 Mole $NaOC_2H_5$ 10—0·2 mm].

11. Zur Darstellung der *p*-Cumarsäure, S. P. 139—140°, verfuhr ich nach der Vorschrift von Zincke[4]) [0·01 mol. 10—0·4 mm; 0·001 mol. 4—0·8 mm]. Der unter gleichen Bedingungen untersuchte Methylester der *p*-Cumarsäure, S. P. 139°, wurde in ausgezeichneter Reinheit nach dem Verfahren von E. Fischer[5]) gewonnen. Die Absorption des Esters ist gegenüber der der Säure um etwa 20 Einheiten nach Rot ver-

---

[1]) Lieb. Ann. **226**, 351.
[2]) Lieb. Ann. **362**, 11.
[3]) Berl. Ber. **37**, 4127 (1904).
[4]) Lieb. Ann. **322**, 224.
[5]) Berl. Ber. **50**, 619.

schoben. Die Lösung des Natriumsalzes des Esters war 0·01 mol. und enthielt einen Überschuss von 12·6 Molen $NaOC_2H_5$ [10—0·1 mm].

12. *o*-Hydrocumarsäure. Die Darstellung geschah im wesentlichen nach Hochstetter[1]. Je 10 g Cumarin wurden mit etwa 980 g Amalgam (enthaltend 20 g *Na*) reduziert. Die anfängliche Temperatur betrug etwa 60° und wurde zum Schluss der meist über 20 Stunden dauernden Reaktion bis auf 75° erhöht. Zur Veresterung der Säure wurde 1·8 g derselben in 12 ccm 5·5%iger Salzsäure (in absolutem Äthylalkohol) zwei Stunden rückfliessend gekocht. Das Rohprodukt wurde zweimal aus Äther umkristallisiert, S. P. 34° [0·05 mol. 10—1 mm; 0·01 mol. 10—0·5 mm]. Das Natriumsalz des Esters wurde in 0·01 mol. alkoholischer Lösung [d = 10—0·2 mm] mit einem Überschuss von 12·6 Mol. $NaOC_2H_5$ untersucht.

13. *p*-Methoxystilben wurde in sehr guter Ausbeute aus Benzylmagnesiumchlorid und Anisaldehyd erhalten[2], S. P. 136° [0·01 mol. 40—1 mm; 0·001 mol. 10—0·8 mm].

14. *p*-Oxystilben nach Zincke[3] aus *p*-Oxyphenylzimtsäure dargestellt, S. P. 189° [0·01 mol. 10—0·3 mm; 0·001 mol. 3—0·8 mm]. Das Natriumsalz gelangte in 0·01 mol. Lösung mit einem Überschuss von 12 Molen $NaOC_2H_5$ zur Messung [10—0·08 mm]. Die Kurve des

15. Stilbens ist einer früheren Untersuchung[4] über ungesättigte Verbindungen entnommen. Ein Präparat von

16. *o*-Oxybiphenyl verdanke ich der Liberalität der Direktion der Gesellschaft für Teerverwertung Duisburg-Meiderich. Es wurde aus Ligroin in Form wasserklarer Kristalle vom S. P. 53° erhalten.

17. Benzoylessigester wurde nach Claisen[5] dargestellt und wiederholt im Vakuum fraktioniert, S. P. 154°, 14 mm. Eine andere Probe war über das Kupfersalz[6] gereinigt worden; zu diesem Zwecke wurde das Salz in wässeriger Suspension mit Äther überschichtet, unter starker Abkühlung mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt und der Ester durch Vakuumdestillation gereinigt. Die Abweichungen der einzelnen Präparate untereinander waren etwas grösser als bei

---

[1] Lieb. Ann. **226**, 359.
[2] Hell, Berl. Ber. **37**, 453 (1904); vgl. Klages, Berl. Ber. **37**, 1447 (1904).
[3] Lieb. Ann. **349**, 110.
[4] Berl. Ber. **50**, 243 (1917).
[5] Lieb. Ann. **291**, 70 (1896).
[6] Feist, Berl. Ber. **23**, 3737.

den anderen untersuchten Präparaten, jedoch nicht derartig, dass die gefundenen Gesetzmässigkeiten in Frage gestellt wären.

18. β-Äthoxyzimtsäureäthylester wurde nach den Angaben von Leighton[1]) aus Zimtsäureesterdibromid erhalten, S. P. 98°, 18 mm. Es standen drei Präparate zur Verfügung, die ein nur wenig abweichendes Resultat ergaben. Das in 0·001 mol. Lösung auftretende Band ist äusserst flach, und gibt sich dadurch zu erkennen, dass zwischen 4 und 3·5 mm die Grenzabsorptionen sich sprunghaft von etwa 3650 – 4300 ändern, diese Tatsache wurde übereinstimmend bei sämtlichen drei Präparaten verschiedener Darstellung beobachtet; das gleiche wurde in 0·0001 mol. alkoholischer Lösung gefunden. Untersuchte Lösungen: $c = 0{\cdot}1$, $d = 10–1$ mm; $c = 0{\cdot}02$, $0{\cdot}001$, $d = 10–1$ mm; $c = 0{\cdot}0001$, $d = 60–20$ mm. Nach gleicher Vorschrift wurde

19. β-Äthoxyzimtsäure dargestellt. $c = 0{\cdot}02$, $d = 10–1$ mm; $c = 0{\cdot}002$, $d = 10–0{\cdot}5$ mm. Es standen zwei Präparate zur Verfügung, die identische Absorptionen aufwiesen, besonders hinsichtlich der Lage des Bandes. Die Kurve der Säure[2]) weist gegenüber der des Esters eine geringe Verschiebung nach kürzeren Wellen auf, im Natriumsalze ist das Band etwas stärker entwickelt.

In der folgenden Tabelle sind einige Schwingungszahlen von Ester, Säure und Salz verzeichnet, die die gegenseitige Lage der Absorption erkennen lassen.

Ester		Säure		*Na*-Salz	
d	0·01 mol.	*d*	0·02 mol.	*d*	0·02 mol.
10	3141	5	3200	5	3225
6	3163			3	3260
4	3220	2	3272	2	3309
2	3309	1	3340	1	3360
1	3404			0·5	3433

Zu den Kurven auf Tafel 14 ist folgendes zu bemerken: Bei *A* war die in 25 ccm des Benzoylessigesters ($v = 500$) gelöste Menge Natrium 0·1081 g. Bei *B* war die Natriummenge (in 25 ccm neben Benzoylessigester $v = 50$) 0·077 g und bei *C* 0·224 g (Konzentration des Benzoylessigesters 0·1 mol.). Bei Versuch *D*, der in wässeriger

[1]) Amer. Chem. Journ. **20**, 136 (1898); vgl. Ley, Berl. Ber. **51**, 1819 (1918).
[2]) Berl. Ber. **51**, 1811 (1918).

Lösung angestellt wurde, betrug die Menge an *NaOH* 7·1 Mole bezogen auf 1 Mol Benzoylessigester in 500 l. Wird die Konzentration von $NaOC_2H_5$ bzw. *NaOH* vergrössert, so erleiden die Spektren zwar noch eine Veränderung, doch ist diese verhältnismässig gering und kann für den vorliegenden Zweck ausser Betracht bleiben. In wässeriger Lösung entsteht durch die Verseifung des Esters, infolge des Überschusses an Natronlauge eine Schwierigkeit, die durch möglichst rasches Arbeiten umgangen wurde. In den Diagrammen beziehen sich die Schichtdicken auf die oben angegebenen Verdünnungen (bei *A*: $v = 500$).

Nachschrift bei der Korrektur.

In einer neueren Arbeit[1]), die mir nicht zugänglich war und die mir Herr Lifschitz freundlichst übersandte, modifiziert er seine früheren Ansichten insofern, als er zwei Arten von Innerkomplexsalzen annimmt: 1. solche der Alkalimetalle (konjugierte Salze), 2. innere Schwermetallkomplexsalze; beide sollen sich durch die verschiedene Beteiligung des Elektrons des Metallatoms am Aufbau des Ringsystems des Komplexes unterscheiden. Eine Diskussion dieser Ansicht muss auf später verschoben werden.

---

1) Helv. Chim. Acta **2**, 133 (1919).

Die Metastabilität der Metalle als Folge von Allotropie und ihre Bedeutung für Chemie, Physik und Technik. IV.

Von

Ernst Cohen und H. R. Bruins.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 2. 20.)

Einleitung.

Gelegentlich einer Diskussion im „Institute of Metals“ zu London anlässlich der dort mitgeteilten Untersuchungen von Herrn Helderman über die Allotropie des Silbers[1]) erhob sich u. a. die Frage, ob die von Ernst Cohen und seinen Mitarbeitern beim Kadmium, Zink, Kupfer usw. beobachteten Erscheinungen[2]), sowie auch das Verhalten des Silbers sich nicht erklären liessen durch die Annahme, dass die betreffenden Metalle Wasser (Lösung) absorbieren. Obwohl nun eine derartige Aufnahme von Wasser (Lösung), falls sie tatsächlich einträte, dennoch nicht imstande wäre, die beobachteten dilatometrischen, elektromotorischen bzw. thermischen Erscheinungen hervorzurufen, haben wir dennoch eine spezielle Untersuchung ausgeführt, um festzustellen, ob eine Absorption tatsächlich stattfindet.

Wir haben zu diesem Zwecke Silber und Kadmium in den Kreis unserer Untersuchung gezogen, und benutzten dabei dieselben Materialien, die bei den genannten Studien verwendet waren.

---

[1]) Journ. Instit. Metals **16**, 84 (1916).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 419 (1913); **87**, 409, 419, 426, 431 (1914); **89**, 489, 493, 638, 728, 733, 742, 748, 757 (1915).

Die Versuche.

1. Ganz wie in unseren früher beschriebenen Versuchen wurde ein Präparat mit bekannter thermischer Vorgeschichte, welches während einiger Zeit (Tage, Wochen, Monate) unter einer Salzlösung des betreffenden Metalls aufgehoben war und eine Zunahme seiner Dichte aufgewiesen hatte, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und in Vakuo über Schwefelsäure getrocknet. Der Kürze halber wollen wir diese Vorbehandlung mit *A* andeuten. Sodann wurde bei 25° C. die Dichte des Materials ermittelt, wobei sorgfältig ausgekochtes Wasser zur Verwendung kam. Die Genauigkeit der Bestimmungen betrug 3 Einheiten der dritten Dezimale, während sehr verschiedene Mengen (25—55 g) zur Verwendung kamen.

2. In erster Linie wandten wir uns der Frage zu, ob ein Präparat von bekannter thermischer Vorgeschichte Wassermengen enthält, die die früher gefundenen Differenzen der Dichte erklären könnten.

Wir arbeiteten dabei nach zwei verschiedenen Verfahren.

Das Prinzip der ersten Methode ist folgendes: Das Metall wird in einem anderen Metall aufgelöst. Sodann leitet man, während die entstandene Legierung durch Erhitzen im Fluss gehalten wird, einen Strom sorgfältig getrockneten reinen Kohlendioxyds darüber. Sollte das zu untersuchende Metall tatsächlich Wasser enthalten, so wird es als Dampf mit dem Gasstrom fortgerissen und lässt sich in mit Bimstein-Schwefelsäure gefüllten U-Rohren sammeln. Hierbei ist indes folgendes zu bemerken: Der sich entwickelnde Wasserdampf kann, in Berührung mit der geschmolzenen Legierung Wasserstoff liefern. Dieser wird nicht von der Schwefelsäure zurückgehalten und infolgedessen könnte man das Vorhandensein von Wasser in dem zu untersuchenden Metall leicht übersehen. Zur Umgehung dieser Schwierigkeit leiteten wir den Gasstrom, bevor er durch die Trockenröhren ging, durch ein längeres, mit Kupferoxyd beschicktes Glasrohr, das im Gasofen erhitzt wurde.

3. Bei der Untersuchung des Silbers benutzten wir Zinn als Legierungsmetall, während beim Kadmium Quecksilber als solches zur Verwendung kam. Im Zusammenhang hiermit bedienten wir uns von zwei verschiedenen Apparaturen. In Fig. 1 ist der Apparat abgebildet, der bei der Untersuchung des Silbers verwandt wurde.

Bei *A* leitete man das Kohlendioxyd ein, das einer Bombe entnommen wurde. Das Gas durchströmt mehrere mit Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen, sodann ein $1\frac{1}{2}$ m langes, in einem Gasofen

erhitztes Glasrohr, welches mit Rollen Rotkupfergase und Kupferoxyd beschickt ist. Sollte das Kohlendioxyd Sauerstoff enthalten, so wird dieses von dem Kupfer zurückgehalten, während Spuren von Wasserstoff (bzw. von Kohlenwasserstoff) von dem Kupferoxyd zu Wasser oxydiert werden. Zwei Spiralwaschflaschen, die sich hinter dem Erhitzungsrohr befinden, nehmen das eventuell gebildete Wasser auf. Der bei *C* austretende Gasstrom tritt in ein zweites, ebenfalls $1^1/_2$ m langes Rohr ein, das Kupferoxyd enthält. Dieses Rohr kann gleichfalls in einem Gasofen erhitzt werden. An dieses Rohr schliessen sich dann ferner die mit Bimstein-Schwefelsäure gefüllten beiden U-Rohre an. Das zweite U-Rohr wird als Kontrollrohr benutzt.

Nachdem in *AC* die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt ist, bringt man das Zinn zum Schmelzen und lässt sodann das geschmolzene Metall im Gasstrom erkalten. Nunmehr wird bei *A* das zu untersuchende Silber, das die Vorbehandlung *A* durchgemacht hat, auf das Zinn gebracht. Man leitet den Gasstrom wieder durch *AC* und

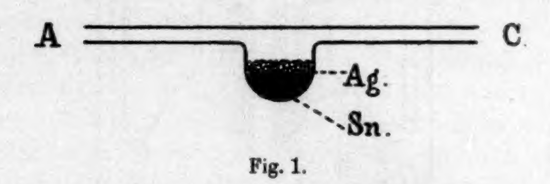


Fig. 1.

schaltet die Trockenröhren ein. Nachdem der Gasstrom während einer Stunde durchgegangen ist, verdrängt man das Kohlendioxyd in den Trockenröhren durch trockene Luft und wägt dieselben, um festzustellen, dass der Gasstrom tatsächlich Wasser nicht enthält.

Sodann schaltet man die Röhrchen wieder ein und erhitzt den kugelförmigen Ansatz von *AC*, so dass dessen Inhalt schmilzt. Während einer Stunde erhält man die Legierung flüssig und lässt den Gasstrom solange durchgehen. Nachdem alles wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt ist, werden die Trockenrohre, nach Durchleiten trockener Luft, gewogen.

4. Bei der Untersuchung des Kadmiums kam der in Fig. 2 abgebildete Apparat zur Verwendung: Man gibt das Kadmium *M*, nachdem es die Vorbehandlung *A* durchgemacht hat, in das Rohr *F*, das mittels eines Kautschukpfropfens verschlossen ist. Das untere Ende von *F* ist verengt und lässt sich mittels eines Glasstabes *G* verschliessen. Das Rohr *F* ist mittels eines zweiten Kautschukpfropfens in den Hals eines Kölbchens *B* aus Jenaglas gesteckt. Auf den Boden

dieses Kölbchens, das mit grosser Sorgfalt getrocknet ist, gibt man eine solche Menge scharf getrockneten Quecksilbers, dass das zu untersuchende Kadmium damit bei etwa 100° C. ein völlig flüssiges Amalgam bilden kann. *B* hängt in einem Jena-Becherglase, das mit Glyzerin beschickt wird. Bei *A* leitet man reines Kohlendioxyd ein, ganz wie oben unter § 2 beschrieben wurde. Auch das Röhrensystem hinter dem Apparat ist das gleiche, wie oben erörtert wurde, mit dem Unterschied, dass das Kupferoxyd enthaltende Rohr ausserdem Goldblatt enthält (dieses wird nicht erhitzt!), das eventuell sich bildenden Quecksilberdampf zurückhält.

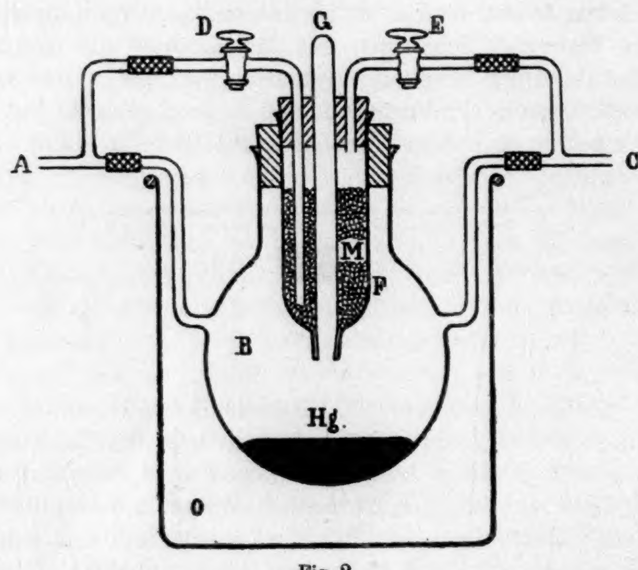


Fig. 2.

Der Gang des Versuches ist nunmehr folgender: Man schliesst die Hähne *D* und *E*, erhitzt den ersten Gasofen und leitet den Gasstrom während einer Stunde durch *B*. Sodann öffnet man *D* und *E*, verstärkt den Gasstrom und spült in dieser Weise *F* aus. Nun wird der zweite Ofen erhitzt und man schaltet die Trockenröhrchen ein. Nachdem der Gasstrom während einer Stunde durch das ganze System gegangen ist, wägt man die Röhrchen (nachdem das Kohlendioxyd durch trockene Luft verdrängt ist). Eine Gewichtsänderung darf dann nicht stattgefunden haben.

Nun bringt man die Röhrchen wieder in den Gasstrom und zieht

den Glasstab *G* in die Höhe. Das Kadmium fällt in das Quecksilber und bildet darin ein flüssiges Amalgam, wenn man das Glyzerinbad auf 100—120° erhitzt. Man setzt den Versuch während einer Stunde fort, verdrängt in den Trockenröhrchen das Kohlendioxyd durch getrocknete Luft und wägt die Röhrchen.

5. Das zweite Verfahren haben wir speziell beim Silber verwendet. Es fusst auf den neueren Untersuchungen von Th. W. Richards und seiner Mitarbeiter[1]), sowie auf denen von Vinal und Bovard[2]) (Bureau of Standards in Washington). Diese Untersuchungen haben dargetan, dass das bei koulometrischen Bestimmungen sich bildende Silber durch Erhitzen auf schwache Rotglühhitze (etwa 600°) von seinen flüssigen Einschlüssen befreit werden kann. Streng genommen wiesen gerade diese genauen Bestimmungen schon a priori darauf hin, dass die Menge Flüssigkeit, die Silber aufzunehmen imstande ist, etwa 0·004—0·01 % beträgt, und diese Ergebnisse würden somit schon an und für sich genügen, die Frage zu beantworten, die in unserer Einleitung erörtert wurde. Dennoch erschien es uns der Mühe wert, einige Versuche nach dieser Richtung anzustellen, es sei denn, um die Ergebnisse des ersten Verfahrens zu kontrollieren.

Zu diesem Zwecke wurde ein Silberpräparat von bekannter thermischer Vorgeschichte, nachdem es die Vorbehandlung *A* durchgemacht hatte, in einem Quartzkölbchen während 2½ Stunden auf 600—700° erhitzt. Dann folgte die Bestimmung der Gewichtsänderung, die eingetreten war. Zuvor hatten wir uns davon überzeugt, dass das Kölbchen selbst nach Erhitzen während dieser Zeit auf die nämliche Temperatur eine Gewichtsänderung nicht erlitten hatte.

6. Die Resultate unserer Versuche sind nunmehr folgende:

A. Silber.

Nach dem ersten Verfahren.

Ein Präparat von bekannter thermischer Vorgeschichte, dessen Dichte (d 25°/4°) durch Behandeln mit einer wässerigen Kaliumsulfatlösung bei 25° von 10·264 auf 10·282 gestiegen war, wurde, nachdem es die Behandlung *A* durchgemacht hatte, in den Apparat (Fig. 1) gebracht und auf seinen Wassergehalt untersucht. Gewicht des Silbers 25 g. Verwandt wurde etwa 100 g Zinn.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 7, 675 (1915).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **38**. 515 (1916).

	Gewicht der Trockenröhrchen in Gramm	
	I	II
Vor dem Versuch.	13·8521	14·6490
Nach 1 Stunde	13·8523	14·6492
Nach dem Versuch	13·8552	14·6492

Das Metall enthielt somit **0·01%** Wasser.

Nach dem zweiten Verfahren.

Etwa 18 g des Präparates, das teilweise nach dem ersten Verfahren untersucht war, wurde während 4 Stunden im Quarzkölbchen auf 600—700° erhitzt.

Gewicht des Kölbchens vor dem Erhitzen	8·6032 g
„ „ „ nach 4 stündigem Erhitzen . . .	8·6032 g
„ „ „ + Silber vor dem Erhitzen . . .	26·5884 g
„ „ „ + Silber nach 4 stündigem Erhitzen	26·5865 g

Das Metall enthielt somit in Übereinstimmung mit dem Versuch nach dem ersten Verfahren **0·01%** Wasser.

B. Kadmium.

7. Ein Präparat von bekannter thermischer Vorgeschichte, dessen Dichte (d 25°/4°) von 8·629 auf 8·639 gestiegen war, nachdem es bei 25° mit einer Kadmiumsulfatlösung behandelt war, gelangte (nachdem es somit die Behandlung A durchgemacht hatte) in dem in Fig. 2 abgebildeten Apparat zur Untersuchung. Gewicht des Kadmiums 20 g.

	Gewicht der Trockenröhrchen in Gramm	
	I	II
Vor dem Versuch	14·2626	14·9329
Nachdem 1 Stunde CO_2 übergeleitet war	14·2631	14·9332
Nach dem Versuch.	14·2633	14·9333

Das Metall enthält somit höchstens **0·001%** Wasser.

Nach dem Versuch wurde das entstandene Kadmiumamalgam mit Wasser geschüttelt: Sulfat liess sich darin nicht nachweisen.

8. Die Versuche liefern den Beweis, dass die in unseren Präparaten vorhandenen Mengen Wasser von derselben Grössenordnung sind wie diejenigen, die bei koulometrischen Versuchen darin vorkommen, in Maximo 0·01%. Während denselben dort Bedeutung beizulegen ist, falls es sich um die höchste Genauigkeit handelt, ist das hier nicht der Fall, da die Änderung, die man bei der Dichte der

Metalle findet, sich durch diese geringfügigen Spuren Wasser keineswegs erklären lässt. So hätte beispielsweise die Dichteänderung des in § 6 genannten Präparats nur dann eintreten können, falls das Metall zwanzigmal so viel Wasser aufgenommen hätte, als tatsächlich vorhanden war.

9. Dass die Änderungen der Dichte, die die früher (und hier) von uns untersuchten Metalle erfahren, falls dieselben in Wasser oder eine geeignete Salzlösung gebracht werden, nicht der Aufnahme von Wasser (Lösung), sondern molekularen Änderungen des Materials zuzuschreiben sind, ergibt sich auch aus folgenden Versuchen:

Ein Silberpräparat von bekannter thermischer Vorgeschichte hatte bei 25° die Dichte $d\ 25^{\circ}/4^{\circ}$ 10·132. Das Gewicht betrug 17·7501 g.

Nachdem es während 10 Tagen im Pyknometer sich selbst überlassen war, war die Dichte auf 10·613 gestiegen, während sein Gewicht 17·7504 g betrug, somit unverändert geblieben war.

Bei einem anderen Präparat, dessen Dichte $d\ 25^{\circ}/4^{\circ}$ 10·489 betrug und das 23·2252 g wog, fiel $d\ 25^{\circ}/4^{\circ}$ durch Erhitzen auf 10·415, während nach dem Versuch das Gewicht 23·2252 g war, sich also wiederum nicht geändert hatte.

Zusammenfassung.

Es wurde nachgewiesen, dass bei der in unseren früheren Untersuchungen beobachteten Änderung der Dichte von Silber und Kadmium infolge veränderlicher thermischer Vorbehandlung eine Wasser-(Lösung-)aufnahme eine Rolle nicht spielt.

Die Wassermengen, welche aufgenommen werden, sind von derselben Grössenordnung wie die, welche bei koulometrischen Messungen von anderen Autoren beobachtet wurden. Dieselben liegen zwischen einigen Tausendsteln und 0·01 %.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
September 1917.

Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie oder Monotropie. I.

Von

Ernst Cohen und A. L. Th. Moesveld.

(Eingegangen am 3. 2. 20.)

1. In unseren Mitteilungen über die Metastabilität der Metalle als Folge von Allotropie usw. wurde darauf hingewiesen, dass es den enormen Verzögerungen, welche die dort beschriebenen Umwandlungen begleiten, zuzuschreiben ist, dass diese uns erst vor kurzem bekannt wurden. Nur durch Anwendung bestimmter Kunstgriffe: Zerteilung des zu untersuchenden Materials, sowie durch Benutzung einer geeigneten Elektrolytlösung, mit der man das betreffende Metall in Berührung bringt[1]), also ganz in derselben Art und Weise wie wir seinerzeit bei unseren Studien am Zinn verfuhren, ist es möglich geworden, die Geschwindigkeit der beschriebenen Umwandlungen dermassen zu vergrössern, dass sich dieselben nunmehr innerhalb mässiger Zeiträume im Laboratorium studieren lassen.

2. Merkwürdigerweise ist von einigen Forschern, die die betreffenden Versuche zu wiederholen beabsichtigten, die Hauptsache ganz übersehen worden: Aus der Beschreibung ihrer Versuche geht hervor, dass sie glaubten, die Umwandlungen liessen sich beliebig hervorrufen, wenn man die Metalle ohne weiteres untersucht, d. h. in kompakten Massen und ohne Vorbehandlung mit einer Elektrolytlösung. Dies befremdet um so mehr, als in den Mitteilungen über unsere Versuche nachdrücklich betont und durch spezielle Belege nachgewiesen wurde, dass die Umwandlungen ganz ausbleiben können,

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 419 (1913); **87**, 409, 419, 426, 431 (1914); **89**, 489, 493, 638, 728, 733, 742, 748, 757 (1915).

falls man mit kompakten Metallmassen arbeitet und dass die genannte Vorbehandlung sich als unbedingt notwendig herausgestellt hat, wenn es sich darum handelt, die Umwandlungen in kürzeren Zeiträumen vor sich gehen zu lassen. Dass z. B. beim Zinn der wahre Sachverhalt solange verborgen blieb, ist gerade dem Umstande zuzuschreiben, dass jene Kunstgriffe nicht bekannt waren. Auf Grund unserer Erfahrungen ist es denn auch durchaus auf der Hand liegend, dass die Versuche von Burgess und Kellberg[1]), dünne Kupferdrähte in kurzer Zeit sich umwandeln zu lassen, fehlschlugen.

Auf dem von ihnen befolgten Wege würde es ihnen gerade so wenig gelungen sein, Drähte aus weissem Zinn in solche aus grauem umzuwandeln, während man sich andererseits diese Modifikation doch leicht kiloweise darstellen kann, wenn man das früher von uns beschriebene Verfahren benutzt, d. h. wenn man Zinnfeilicht in Berührung mit einer Elektrolytlösung Temperaturen unterhalb $+18°$ C. aussetzt. Dieser Weg ist denn auch von zahlreichen Forschern mit Erfolg eingeschlagen worden.

Weshalb manche Pfeifen einer bestimmten Kirchenorgel, wenn sie alle (sofern man dies zu beurteilen imstande ist) den nämlichen äusseren Verhältnissen ausgesetzt sind, von der Zinnpest befallen werden, andere dagegen nicht, lässt sich nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse nicht erklären, aber die Tatsache an sich beweist aufs schlagendste, dass man an kompakten Metallmassen nicht in jedem beliebigen Moment die Reproduktion der Erscheinung erwarten kann. Dies gilt selbst in dem Fall, dass diese Metallmassen sich dauernd in einem Temperaturgebiete befinden, in welchem sie metastabil sind (beim Zinn also unterhalb $+18°$ C.) und somit die notwendige Bedingung zur Umwandlung vorhanden ist.

3. Die schönen Untersuchungen P. W. Bridgmans[2]) über den Druckeinfluss auf den elektrischen Leitungswiderstand der Metalle, sowie diejenigen über den Einfluss des Druckes auf die thermoelektromotorische Kraft der Metalle veranlassen uns zu derartigen Bemerkungen. Vorausgeschickt sei, dass die auch von Bridgman erwähnten Untersuchungen Jäneckes[3]) hier ausser Betracht bleiben können, da Jänecke selbst seinen Beobachtungen heute nur noch eine qualitative Bedeutung beilegt[4]).

---

[1]) Journ. of the Washington Acad. of Sciences **5**, 657 (1915).

[2]) Proc. Amer. Acad. **52**, 573 (1917), speziell S. 635 ff.; **53**, 269 (1918).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 257, 280, 296, 313 (1915).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 548 (1916), speziell S. 249.

Bridgman unterwarf Metalldrähte (*Cd, Pb, Cu, Zn, Bi*) Drucken von 1—12000 Atmosphären bei Temperaturen von 0—100° und ermittelte den elektrischen Widerstand derselben unter diesen Bedingungen. Vollkommen richtig bemerkt er hier: „if there are polymorphic transformations, there should be discontinuities in the resistance, and the discontinuity should be at different pressures at different temperatures. No such effects were found". Überlegt man, dass auch Bridgman mit kompakten Massen arbeitete (dabei noch unter hohem Druck) und dass Vorbehandlung des Materials mit einer Elektrolytlösung (welche in diesem Falle wahrscheinlich einen Einfluss doch nicht gehabt haben würde) nicht stattgefunden hatte, so war ein negatives Resultat auf Grund unserer Erfahrungen hier a priori wahrscheinlich.

Merkwürdigerweise äussert Bridgman sich hier über das Zinn ganz in derselben Weise: „one of the metals examined is certainly known to have a transition in the temperature range 0°—100°, tin at 20°. But the transition never starts under ordinary conditions, and one need not expect to find it under pressure[1])"; es ist ihm denn auch nicht gelungen, die Umwandlung hervorzurufen.

Wenn er dann aber später bei seinen Untersuchungen über die Thermokraft unter Druck[2]) beim Zinn gewisse Abweichungen findet, welche, wie er sagt „gave evidence of internal instability"[3]) bringt er dieselben in Zusammenhang mit der Tatsache, dass ein Teil des untersuchten Metalls sich bei 0° befindet, somit im metastabilen Gebiet. Hier wäre demnach, im Gegensatz zu dem, was er bei seiner Untersuchung über den Widerstand mitteilt, die Umwandlung in die graue Modifikation tatsächlich vor sich gegangen. Dies ist natürlich sehr gut möglich, aber dann liegt auch bei den anderen von ihm untersuchten Metallen kein Grund vor, um aus dem Nichtvorhandensein einer Diskontinuität in den gemessenen Werten auf die Nichtexistenz polymorpher Umwandlungen zu schliessen. Was für das Zinn gilt, gilt nach unseren Untersuchungen ebenfalls für andere Metalle: hätte Bridgman dies in Betracht gezogen, so würde er seine Versuche anders eingerichtet haben; andernfalls liessen negative Ergebnisse sich vorhersehen.

4. An anderer Stelle[4]) spricht er die Meinung aus, dass es sich

---

[1]) Der Sperrdruck rührt von uns her. C. und M.
[2]) Proc. Amer. Acad. **53**, 269 (1918).
[3]) Der Sperrdruck rührt von uns her. C. und M.
[4]) Proc. Amer. Acad. **52**, 573 (1917), speziell S. 636.

hier um „very minute effects" (im Volumen) handelt. Hier übersieht er indes, dass die hier auftretenden Volumänderungen ganz von derselben Grössenordnung sind wie die, welche er selbst u. a. bei zahllosen polymorphen Umwandlungen beobachtete, d. h. es treten hier Volumänderungen ein, die den Wert von Prozenten erreichen.

Beim Zinn[1]) ist dieselbe ausserordentlich gross (etwa 25% bei totaler Umwandlung); beim Kupfer[2]) beobachteten wir bei partieller Umwandlung bereits eine solche von 2%, beim Kadmium[3]) 5%, beim Wismut[4]) 1%. Es sind dies Änderungen, die sich mittels einer geeigneten Apparatur mit der grössten Leichtigkeit messen lassen.

5. Wenn Bridgman schliesslich zur Erklärung der von uns studierten Umwandlungen „the rearrangement of crystalline grains or growth of the larger crystals at the expense of smaller ones" heranzieht, übersieht er offenbar, wie auch Rosenhain[5]) es tat, dass die von uns beschriebenen enantiotropen Umwandlungen reversibel sind, während die von ihm genannten den nicht reversiblen zuzuzählen sind und somit in eine ganz andere Kategorie von Erscheinungen gehören. Auch der sogenannte „shift of zero" gehört zu den letztgenannten, und wenn gerade diese Erscheinung uns veranlasst hat, die Metalle auf Polymorphie zu untersuchen, so geschah es, weil die von Matthiessen und von Bose[6]) beobachteten Abweichungen im elektrischen Widerstand von Metalldrähten so gross waren (bis 22%), dass dieselben sich nicht durch „shift of zero" allein erklären liessen.

6. In unseren früheren Veröffentlichungen wurde nachdrücklich betont, dass die Werte, welche man bisher für die Atomgewichte der Metalle gefunden hatte, durch das gleichzeitige Vorhandensein polymorpher Formen eine Änderung nicht erfahren; dies ist selbstverständlich, da hier nur die Masse, nicht die Form der Substanz eine Rolle spielt.

Dessen ungeachtet spricht Rosenhain[7]) sich dahin aus, dass, falls *Ag*, wie es sich bei koulometrischen Bestimmungen bildet, aus mehreren Modifikationen besteht, der Wert des elektrochemischen Äquivalents des Silbers, wie er durch die äusserst genauen Bestimmungen mehrerer Autoren festgelegt wurde, unrichtig sein müsste.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 601 (1899).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 419 (1914), Tabelle 2.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 409 (1914), Tabelle 1.
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 419 (1913), Tabelle 2.
[5]) Journ. Instit. of Metals **16**, 84 (1916), speziell S. 108 ff.
[6]) Pogg. Ann. **115**, 353 (1862).
[7]) Journ. Instit. of Metals **16**, 84 (1916), speziell S. 110.

Mit Recht bezweifelt er letzteres, aber damit ist selbstverständlich nicht der Beweis erbracht, dass das betreffende Metall nicht ein Gemenge von mehreren Modifikationen wäre, da ja einer bestimmten Anzahl Coulombs stets dieselbe Masse an Silber entspricht, unabhängig von der Modifikation, in welche das Silber sich umwandelt, wenn es als Ion seine Ladung verloren hat.

7. Im Anschluss an das oben Mitgeteilte scheint es am Orte, nachdrücklich darauf hinzuweisen, dass beim Studium der Metastabilität negative Resultate stets mit Vorsicht aufzunehmen sind. Wer sich lange mit solchen Untersuchungen befasst, bringt in Erfahrung, wie äusserst schwierig es häufig ist, die hartnäckigen Verzögerungen, denen man hier begegnet, zu überwinden. Nicht nur die Untersuchungen am Zinn, Kadmium, Kupfer, Wismut usw., sondern auch unsere jüngsten Studien am Kadmiumjodid (vgl. S. 471) haben uns davon überzeugt. Nur durch die lange fortgesetzte Untersuchung einer bestimmten Substanz ist es möglich, die Verhältnisse genau kennen und beherrschen zu lernen, unter welchen es gelingt, die genannten Verzögerungen zu beseitigen. Durch negative Resultate lasse man sich dann auch nicht dazu verleiten, solche Studien zu bald aufzugeben bzw. auf die Nichtexistenz polymorpher Formen zu schliessen.

8. Da unsere Untersuchungen ergeben hatten, dass die studierten Metalle metastabile Gebilde sind, indem darin gleichzeitig mehrere allotrope Formen vorhanden sind, erhob sich die Frage, ob dies vielleicht auch der Fall ist bei anderen Elementen (Nichtmetallen) und den chemischen Verbindungen, mit andern Worten, ob es sich bei den Metallen um eine spezielle Eigenschaft dieser Stoffe handelt, oder ob man hier einem Spezialfalle einer ganz allgemein auftretenden Naturerscheinung gegenüber steht.

9. Zunächst wenden wir uns den Nichtmetallen zu. Fast jede Seite der Reicherschen Untersuchung über die Allotropie des Schwefels[1]) weist darauf hin, dass auch bei diesem Stoffe die nämlichen Erscheinungen auftreten, die wir bei den Metallumwandlungen beobachteten[2]).

In der nämlichen Art und Weise wie bei den Metallen Elektrolytlösungen eine ganz enorme Beschleunigung der Stabilisierung herbeiführen[3]), wirken gewisse Lösungsmittel beim Schwefel. Äusserst

---

[1]) Diss. Amsterdam 1883. Vgl. auch Ruys, Rec. Trav. Chim. d. Pays-Pas 3, 1 (1884).

[2]) Vgl. Fussnote 1, S. 451.

[3]) Ernst Cohen und C. van Eyk, Zeitschr. f. physik. Chemie 30, 601 (1899).

geringe Mengen derselben genügen bereits, um stark ausgeprägte Wirkungen nach dieser Richtung hervorzubringen. So sagt Reicher u. a. in der erwähnten Abhandlung: „Schmilzt man aus Schwefelkohlenstoff umkristallisierten Schwefel, ohne vorher das Lösungsmittel zu entfernen, so verwandelt sich der erstarrte monosymmetrische Schwefel sehr schnell in die rhombische Form; nach einer zweiten Schmelzung, wobei sich somit ein Teil des Schwefelkohlenstoffs verflüchtigte, ging die Umwandlung langsamer vor sich, nach einer nochmals wiederholten wiederum langsamer."

10. Dass die Gegenwart von Lösungsmitteln die Geschwindigkeit polymorpher Umwandlungen in hohem Masse zu beschleunigen imstande ist, ist eine längst bekannte Tatsache, die sich auch theoretisch deuten lässt. Fälle, wie die des Schwefels, geben nun aber Anlass zu der Frage, ob nicht im allgemeinen die geringen Einschlüsse von Lösungsmitteln, wie sie beim Kristallisieren der Stoffe aus ihren Lösungen stets auftreten, imstande sind, enormen Einfluss auf die Umwandlungsgeschwindigkeit auszuüben. Dann lässt sich von vornherein erwarten, dass, falls bei der Darstellung reiner Stoffe (ohne Einschlüsse) mehrere Modifikationen sich bilden, diese nebeneinander bestehen bleiben, auch in Temperaturgebieten, in welchen eine oder mehrere dieser Modifikationen metastabil sind. Das schliesslich erhaltene Produkt wäre dann als ein metastabiles Gebilde anzusprechen. Wir werden sogleich erfahren, dass dies tatsächlich der Fall ist. Hier sei in erster Linie darauf hingewiesen, wie äusserst schwierig es ist, kristallisierte Stoffe vollkommen frei von Einschlüssen des Lösungsmittels, aus dem sie sich gebildet haben, zu erhalten. Das ist wohl jedem bekannt, der sich mit dieser Angelegenheit befasst hat. Wir weisen speziell auf die Untersuchungen von Retgers[1]) und die von Th. W. Richards[2]) hin. Ersterer sagt u. a.: „Bringt man Kristalle von verschiedenen Salzen unter das Mikroskop, so ist man überrascht von der Unreinheit derselben. Man trifft äusserst selten ein ganz kompaktes, homogenes Kriställchen an; fast alle sind verunreinigt durch Einschlüsse von Mutterlauge ...."

11. Während man früher Polymorphie als eine ziemlich seltene Eigenschaft der Stoffe betrachtete, haben die Untersuchungen der letzten Dezennien gerade das Gegenteil ergeben. Die bekannten Fälle sind bis zur Zahllosigkeit gestiegen; bei anorganischen und organischen Stoffen

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 3, 289 (1889).
[2]) Journ. Phys. Chem. 6, 92 (1908), speziell S. 127.

zählen sie bereits heute nach tausenden. Es handelt sich nunmehr darum, in mehr systematischer Weise als es bisher der Fall war (auch auf organischem Gebiete liegen eine Unmasse von Fällen vor, in denen von den betreffenden Autoren nur im Vorbeigehen auf die Existenz polymorpher Formen hingewiesen wurde), die genauen Bedingungen von Temperatur, Druck und anderen äusseren Verhältnissen festzustellen, unter welchen sich solche Formen bilden, und die Bedingungen zu ermitteln, unter denen sie auch ausserhalb ihres eigentlichen Stabilitätsgebietes existenzfähig bleiben[1]).

Dass letzteres häufig nicht der Fall ist, könnte nach obigem dem Vorhandensein von Spuren des Lösungsmittels zuzuschreiben sein. Die Bildung reiner Stoffe aus der Schmelze, durch Verdampfen, Subtimieren usw. könnte dann auf metastabile Systeme führen, die während unbestimmter Zeit in diesem Zustande verharren könnten. Nun sind es aber gerade diese soeben genannten Verfahren, die man vorzugsweise benutzt, falls es sich um die Darstellung reiner Stoffe handelt. Die physikalischen Eigenschaften, welche man an solchen Präparaten feststellt, wären dann nicht die der reinen, einheitlichen Modifikationen, sondern die von Gemengen, welche die betreffenden Modifikationen in beliebigen (unbekannten) Verhältnissen enthalten.

Bei den von uns untersuchten Metallen ist der Tatbestand der soeben geschilderte. Einschlüsse sind dort nach dem Schmelzen nicht vorhanden (vgl. unsere Mitteilung auf S. 443), und der Versuch lehrt dementsprechend, dass die beim Abkühlen sich bildenden Modifikalionen metastabil vorhanden bleiben, die Stabilisierung des Materials sich nur durch Anwendung der beschriebenen Kunstgriffe herbeiführen lässt.

12. Wenden wir uns nunmehr den Verbindungen zu, so ist in erster Linie zu bemerken, dass bereits heute bekannt ist, dass zahllose Stoffe, die der Chemiker und Physiker täglich in Händen haben, Polymorphie aufweisen. Beispielsweise[2]) nennen wir hier H_2O, NH_4Cl, NH_4Br, NH_4J, NH_4CNS, NH_4NO_3, $KCNS$, KNO_3, K_2SO_4, K_2CrO_4, $CaCO_3$, $CaSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, KOH, $NaOH$, $RbOH$, $CsOH$, PbO,

---

[1]) Es sei hier speziell auch auf die schönen Untersuchungen P. W. Bridgmans hingewiesen, die unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete ungemein erweitert haben. Phys. Rev. N. S. **3**, 126 (1914); Proc. Amer. Acad. **51**, 55 (1915); **51**, 581 (1916); **52**, 57, 91 (1916); Proc. Nat. Acad. of Sciences Washington **1**, 513 (1915).

[2]) Vgl. auch Otto Lehmann, Molekularphysik, Leipzig 1888—1889, S. 153 ff.; Arzruni, Die Beziehungen zwischen Kristallform und chemischer Zusammensetzung, Dritte Abt. von Graham-Ottos Lehrbuch der Chemie, Braunschweig 1898, S. 35 ff.

$PbSO_4$, $PbCrO_4$, HgJ_2, HgS, $AgNO_3$, $TlNO_3$, TlJ, $TlCl$, SbJ_3 usw. Handelt es sich um solche Stoffe, deren Modifikationen Verschiedenheit der Farbe aufweisen, so lässt sich bereits durch den direkten Augenschein ohne weiteres das Auftreten metastabiler Gebilde feststellen. Es möge hier zunächst die Sachlage an einigen derartigen Fällen näher erörtert werden, wobei auch auf unsere diesbezügliche Abhandlungen (vgl. S. 465 und S. 471) über *SbJ_3* bzw. *CdJ_2* hingewiesen sei.

13. A. Bleioxyd. Die neueren Untersuchungen[1]) haben ergeben, dass hier ein nicht nur bei den gewöhnlichen Temperaturen metastabiles System vorliegt, sondern dass das gelbe Oxyd selbst bei hohen Temperaturen in diesem Zustande verharrt. Wird das stabile rote Oxyd oberhalb seiner Umwandlungstemperatur (587°) erhitzt, so wandelt es sich in das gelbe um. Beim Abkühlen, selbst bei langsamer Temperaturerniedrigung, bleibt die gelbe Modifikation auch unterhalb 587° bestehen und wandelt sich so langsam in das rote Oxyd um, dass, wie wir an einer grösseren Menge eines Präparats, das 20 Jahre bei Zimmertemperatur gestanden hatte, feststellten, selbst nach diesem langen Zeitraum nur spurenweise rotes Oxyd vorhanden ist. Aber auch Gemenge von beliebigen Quantitäten des roten und gelben Oxyds sind während grosser Zeiträume existenzfähig bei gewöhnlicher Temperatur. Durch Kochen mit verdünnter Natronlauge oder Wasser wird die Stabilisierungsgeschwindigkeit enorm gesteigert.

B. Quecksilberjodid. Die reversible Umwandlung des roten (tetragonalen) Jodids in die gelbe (rhombische) Modifikation ist seit langem bekannt. Gleichfalls, dass sowohl aus dem dampfförmigen Zustande wie aus der Schmelze, sowie aus Lösungen sich die bei gewöhnlicher Temperatur metastabile gelbe Form bildet, die erst oberhalb 126° stabil ist[2]). Wie hartnäckig auch hier die Verzögerungen bei der Stabilisation, selbst bei Berührung mit einem Lösungsmittel sein können, dürfte weniger bekannt sein. So gelang es W. Reinders[3]) bei 25° Löslichkeitsbestimmungen des gelben Jodids in Aceton auszuführen. Das bei dieser Temperatur metastabile Salz wurde während 4 Stunden mit dem Lösungsmittel geschüttelt, ohne dass die Stabilisierung eintrat. Einige Stunden später erschienen rote Kristalle, aber erst einen Tag später hatte sich das Jodid stabilisiert.

---

[1]) Vgl. H. C. Germs, Diss., Groningen 1917, welche auch die Literatur bringt.

[2]) Über eine farblose Modifikation vgl. Tammann, Nachr. d. K. Ges. der Wiss. zu Göttingen, Math. Phys. Klasse 1916; Zitat nach Separatabdruck. Zeitschr. f. anorg. Chemie 109, 213 (1920).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 494 (1900), speziell S. 514.

C. Quecksilbersulfid[1]. Die rote Form desselben ist die stabile, die schwarze, welche z. B. durch Ausfällen eines Merkurisalzes mit Schwefelwasserstoff in saurer oder neutraler Lösung sich bildet, die metastabile. Beide können während langer Zeiträume nebeneinander existieren, selbst in Gegenwart von Elektrolytlösungen, obwohl diese (z. B. Na_2S-Lösung) die Stabilisierung beschleunigen. Es handelt sich hier, nach den vorliegenden Messungen, um einen Fall von Monotropie.

D. Thallopikrat. Zu Demonstrationsversuchen über die Metastabilität chemischer Verbindungen eignet sich dieses gefärbte Salz ganz besonders. Die Untersuchungen von W. O. Rabe[2] (kristallographische Messungen hat S. Stevanovic[3] ausgeführt) haben ergeben, dass das rote Pikrat $\left(d \cdot \frac{17^\circ}{4^\circ} = 3{\cdot}16\right)$ zu der gelben Modifikation $\left(d \cdot \frac{17^\circ}{4^\circ} = 2{\cdot}99\right)$ im Verhältnis der Enantiotropie steht; die rote Modifikation ist unterhalb 46° die stabile Form. Aus Rabes Löslichkeitsversuchen in Wasser sowie in Methylalkohol ergibt sich als Umwandlungstemperatur 46°. Rabe glaubte, dass letztere infolge der starken Verzögerungen, von denen weiter unten die Rede sein wird, sich nicht auf dilatometrischem Wege ermitteln liesse. Es ist uns indes gelungen, durch Zusatz eines Tropfen Wassers diesen Erscheinungen vorzubeugen; auch mittels des Dilatometers fanden wir als Umwandlungstemperatur 46°. Bei Wiederholung[4] bzw. Erweiterung der Rabeschen Versuche mit dem in Vakuo über Schwefelsäure während einiger Wochen getrockneten Salze fanden wir folgendes:

a) Erwärmt man die trockenen, roten Kristalle während 24 Std. auf 76° (das ist also 30° über den Umwandlungspunkt!), so zeigen dieselben an einigen Stellen gelbe Flecke.

b) Erwärmt man während einiger Stunden auf 100° (also 54° über den Umwandlungspunkt!), so tritt die Umwandlung nicht ein.

c) Erwärmt man auf 130°, so wandelt sich die rote Modifikation innerhalb weniger Sekunden in die gelbe um.

---

[1] Allen und Crenshaw, Zeitschr. f. anorg. Chemie 79, 125 (1912).

[2] Zeitschr. f. physik. Chemie 38, 175 (1901).

[3] Zeitschr. f. Kristallographie 37, 257 (1903).

[4] Unser Präparat war nach Rabes Angaben dargestellt. Die Ausgangsstoffe waren durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigt worden.

d) Setzt man Spuren Wasser bzw. Äthylalkohol, Methylalkohol oder Äther zu, so wird die Umwandlungsgeschwindigkeit enorm vergrössert. So findet z. B. bei Wasserzusatz bei 100° die Umwandlung sofort statt.

e) Im trockenen Zustande bleiben auch unterhalb 46°, z. B. bei Zimmertemperatur, die gelben Kristalle neben den roten fortbestehen. Nach einigen Monaten liess sich dilatometrisch[1]) eine Umwandlung nicht feststellen, ja, nachdem wir vier Jahre die gelbe Modifikation in Berührung mit der stabilen roten aufbewahrt hatten, liess sich eine Umwandlung durch den Augenschein nicht konstatieren.

Zu bemerken ist ferner, dass bei der Darstellung des Salzes aus Thallohydroxyd und Pikrinsäure sich stets, unabhängig von der Temperatur der Lösung, die gelbe Form zuerst bildet. Ist die Temperatur der über den Niederschlag stehenden Flüssigkeit unterhalb etwa 40° gesunken, so treten neben den gelben Kristallen rote auf. Nach mehreren Tagen stabilisiert sich unter diesem Verhältnis die gelbe Modifikation. Aus dem Mitgeteilten ergibt sich, dass hier sowohl oberhalb wie unterhalb der Umwandlungstemperatur die nämlichen Erscheinungen auftreten, die wir bei den von uns untersuchten Metallen gefunden haben. Infolgedessen ist die Verbindung, wie wir dieselbe ohne weiteres in die Hände bekommen, ein metastabiles System, das jahrelang in diesem Zustande verharren kann.

Auch hier, wie beim Schwefel, genügen Spuren des Lösungsmittels (Einschlüsse), um die Stabilisierungsgeschwindigkeit enorm zu vergrössern.

14. Wenden wir uns nunmehr den ungefärbten Verbindungen zu, wo es viel schwieriger ist, das Nebeneinanderbestehen verschiedener (ungefärbter) Modifikationen nachzuweisen, so sei in erster Linie die Aufmerksamkeit auf das SiO_2 gelenkt, das in neuerer Zeit speziell von Fenner[2]) ausführlich studiert wurde. Indem wir, was die Einzelheiten betrifft, auf die genannte Untersuchung hinweisen, sei hier nur betont, dass in demselben Präparat nicht weniger als vier Modifikationen (drei im metastabilen Zustande) gleichzeitig vorhanden sein können, nämlich α-Quarz, β-Tridymit, β-Cristobalit und Kieselsäureglas. Auch hier finden wir also das nämliche Bild, wie es bei den Metallen beschrieben wurde.

---

[1]) Im Dilatometer befanden sich 150 g der roten und eine ebenso grosse Menge der gelben Modifikation; Lumen der Kapillare 0·8 mm. Die Umwandlung ist von einer Volumenänderung von etwa 6% begleitet.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **85**, **133** (1914).

Als zweites Beispiel eines metastabilen Systems aus ungefärbten Modifikationen bestehend, nennen wir das NH_4Cl. Stas[1]) sublimierte reines, trockenes Chlorammonium bei möglichst niedriger Temperatur im Vakuum. Er schreibt, ohne indes weiter darauf einzugehen: „Après le refroidissement complet du tube, le sel ammoniac sublimé en anneau compact s'est détaché avec bruit du tube, en devenant en même temps opaque, de transparent et très-réfringent qu'il était à chaud.“

Späteren Forschern ist es nicht gelungen, dieses Resultat wieder zu erhalten, was (vgl. oben unter § 7) nur darauf hinweist, dass die Verhältnisse, unter welchen das Gemenge der beiden Modifikationen bei Zimmertemperatur metastabil fortexistiert, noch nicht genügend erforscht sind. Dass Chlorammonium in (wenigstens) zwei Modifikationen existenzfähig ist, ist inzwischen von mehreren Autoren auf verschiedenen Wegen nachgewiesen worden[2]). Die Umwandlungstemperatur liegt bei 184·5°.

Besonders interessant ist auch der Tatbestand beim Calciumkarbonat; wir halten uns im folgenden an die schönen Untersuchungen von John Johnston, Merwin und Williamson[3]), die manche, früher falsch gedeutete Beobachtung richtig gestellt haben.

Es liegen hier drei Modifikationen vor, Calcit, Aragonit und μ-$CaCO_3$, die im Verhältnis der Monotropie zueinander stehen. Kalzit ist die stabile Form. Sind die metastabilen Modifikationen trocken, so lassen sich dieselben unbeschränkt lange Zeit aufbewahren, selbst wenn sie mit Kalzit in Berührung sind. So findet man dementsprechend in der Natur Objekte, die aus Kalzit und Aragonit bestehen.

Beim Erhitzen bleibt trockener Aragonit lange existenzfähig; bei 400° erfordert die Umwandlung in Kalzit mehrere Stunden. Aber selbst in Berührung mit Wasser erfolgt die Stabilisierung nur langsam. So fanden die genannten Autoren, dass „a sample (Aragonit) shaken up with water at 25° only began to show an appreciable change after 31 days. In another experiment aragonite enclosed with water in a sealed tube was heated in a steam bath for two weeks and then left at ordinary temperature for upwards of two years; when examined,

---

[1]) Nouvelles Recherches sur les lois des proportions chimiques etc., Bruxelles 1865, S. 55.

[2]) Vgl. u. A. F. E. C. Scheffer, Proc. Kon. Akad. v. Wetenschappen te Amsterdam **28**, 446 (1915).

[3]) Sill. Amer. Journ. of Science **41**, [4], 473 (1916).

it proved to be still mainly aragonite although a few rhombs of calcite had formed on the walls of the tube."

Sowohl die hier beschriebenen Tatsachen, wie zahlreiche andere, die man in der Abhandlung der amerikanischen Forscher zusammengestellt findet, beweisen, dass Kalziumkarbonat ein metastabiles Gebilde ist, wenn man nicht durch spezielle Manipulationen dafür Sorge getragen hat, die Stabilisierung herbeizuführen. Das Tatsachenmaterial schliesst sich denn auch vollständig dem oben zusammengestellten, das andere Verbindungen betrifft, an die Seite.

15. Die Studien über das Calciumkarbonat liefern uns aber ausserdem wichtiges Material zur Behandlung der Frage, welche Bedingungen im allgemeinen dem Auftreten metastabiler Gebilde günstig sind. Der Beantwortung dieser Frage ist heute eine um so grössere Bedeutung beizulegen, als sich aus unseren Untersuchungen ergibt, dass die Bildung metastabiler Systeme eine weit häufigere ist, als sich wohl bisher vermuten liess, ja, jede Untersuchung, die auf den Nachweis der Existenz solcher Gebilde gerichtet war, hat uns bisher positive Resultate geliefert. Wir glauben denn auch, nicht zu weit zu gehen, wenn wir behaupten, dass alle Stoffe dieselben zu bilden imstande sind, und dass man in jedem speziellen Falle zu untersuchen hat, ob man einem solchen oder der reinen stabilen Form gegenübersteht. Hiermit eröffnet sich dem Chemiker ein weites Arbeitsfeld, da nur denjenigen physikalischen Konstanten Bedeutung beizulegen ist, die an den reinen, einheitlichen Modifikationen der Stoffe ermittelt wurden.

16. Im grossen und ganzen können wir uns den Ausführungen von Johnston, Merwin und Williamson über „The precipitation of unstable forms"[1]) völlig anschliessen, wobei die Autoren stillschweigend die Voraussetzung machen, dass es sich um Vorgänge handelt, bei denen man (durch Einengen bzw. durch Neubildung der betreffenden Formen) von niedrigeren zu höheren Konzentrationen schreitet. Der Hauptpunkt dabei ist, dass die Möglichkeit des Auftretens metastabiler Formen verknüpft wird mit der Bildungsmöglichkeit von Lösungen, die in bezug auf die stabile Form des sich in Lösung befindenden Stoffes übersättigt bleiben. Mit Recht sagen die Verfasser denn auch: „. . . this implies moreover, that instable forms are likely to appear only if the ratio of solubilities is not far removed from unity."

17. Wir möchten indes bemerken, dass dieser letzte Satz sich

[1]) Sill. Amer. Journ. of Science **16**, [4] 504 (1916).

heute nicht mehr aufrecht erhalten lässt, da unsere Untersuchungen, die in der nachstehenden Abhandlung über Kristallisationsverzögerung übersättigter Lösungen beschrieben sind, dartun, dass unter speziellen Bedingungen die Übersättigung einer der beiden Formen eine sehr bedeutende sein kann. Wie die Versuche am Kadmiumjodid, Bleinitrat usw. ergeben, kann infolge der Gegenwart (Adsorption) geringer Mengen des Hydroxyds der betreffenden Metalle selbst in Gegenwart der stabilen Form, die Übersättigung der Lösung eine sehr beträchtliche sein und während langer Zeiträume fortexistieren. Auch falls das Verhältnis zwischen den Löslichkeiten der stabilen und metastabilen Form die Einheit bedeutend überschreitet, kann also infolge der genannten Ursache die Löslichkeit der metastabilen Form erreicht und selbst überschritten werden. Falls nun die Adsorption der genannten Verunreinigung an den Keimen der dann möglicherweise auftretenden metastabilen Form eine andere ist, als die, welche an der stabilen Modifikation stattfindet (es ist sehr wahrscheinlich, dass dies der Fall ist), und die Kristallisationsgeschwindigkeit beider Formen gleichfalls eine verschiedene ist[1]), so ist die Möglichkeit gegeben, dass entweder ausschliesslich die metastabile Form auftritt (wenn z. B. diese Form neben geringer Adsorptionsfähigkeit der Verunreinigungen eine grosse Kristallisationsgeschwindigkeit aufweist), oder ein beliebiges Gemenge der stabilen und metastabilen Form. Letzteres wird geschehen können, und es ist selbst sehr wahrscheinlich, dass diese Erscheinung eintritt, falls die Adsorptionsfähigkeit der beiden Modifikationen einerseits und deren Kristallisationsgeschwindigkeiten andererseits einen nicht zu grossen Unterschied aufweisen.

Ein schönes Beispiel für diesen letztgenannten Fall bietet nun das gleichzeitige Auftreten von α- und β-Kadmiumjodid beim Einengen der wässerigen Lösungen des Jodids bei 100°. Die dabei sich abspielenden Vorgänge kann man sich wie folgt vorstellen: Wird die Lösung bei jener Temperatur eingedampft, so tritt beim Erreichen der Sättigungskonzentration der stabilen (α)-Form noch nicht sofortiges Auskristallisieren derselben ein. Bilden sich beim fortgesetzten Eindampfen Keime der α-Modifikation, so bleiben dieselben vorläufig unwirksam infolge der Gegenwart von Spuren des Hydroxyds. Es

---

[1]) Tammann (Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903, S. 146) fand z. B., dass die Kristallisationsgeschwindigkeit polymorpher Formen desselben Stoffes eine sehr verschiedene sein kann, selbst in dem Falle, dass die Unterkühlung der beiden Modifikationen dieselbe ist und beide sich auf das Intervall konstanter Kristallisationsgeschwindigkeit beziehen.

steigt nunmehr die Übersättigung in bezug auf die α-Form, bis die Sättigungskonzentration von β erreicht, und schliesslich überschritten wird: sodann bilden sich Kerne der β-Modifikation. Auch an diesen Keimen wird eine Adsorption stattfinden, die sich vorläufig ihrem Wachsen widersetzt. Steigt inzwischen die Konzentration der Lösung infolge fortgesetzten Eindampfens, so werden dennoch die α- und β-Keime wachsen, so dass sich schliesslich die beiden Modifikationen nebeneinander aus der Lösung absetzen. Unsere oben genannten Versuche über die Kristallisationsverzögerung ergeben, dass die Adsorption die Kristallisationsgeschwindigkeit zwar in hohem Masse herabsetzt, ganz unwirksam macht sie die Keime indes nicht (vgl. § 14, S. 495). Steigt somit während des Eindampfens die Übersättigung der Lösung andauernd, so wird die Kristallisationsgeschwindigkeit beider Formen infolgedessen wieder grösser werden.

18. Ist der hier entwickelte Gedankengang richtig, so lässt sich vorhersehen, dass beim Fehlen einer Adsorption (d. h. beim Nichtvorhandensein von Verunreinigungen) eine metastabile Form entweder gar nicht oder nur sehr schwierig sich wird bilden können. Hiermit in Übereinstimmung ist die von Johnston c. s. erörterte Tatsache, dass der natürliche Kalzit häufig sehr rein ist, der natürliche Aragonit dagegen meist nicht. Derselbe enthält bedeutende Mengen von Beimischungen, wie Blei-, Strontium- bzw. Zinkkarbonat. Dies könnte somit darauf hinweisen, dass das Auftreten der metastabilen Form mit dem Vorhandensein von Verunreinigungen im Zusammenhang steht. Möglich scheint es uns, dass sich hier eine Anknüpfung finden liesse mit der noch heute so geheimnisvollen Wirkung der sog. „Lösungsgenossen“[1] und der „Agents minéralisateurs“[2]. Wir hoffen hierauf später zurückzukommen.

Welche Rolle spurenweise vorhandene Verunreinigungen beim Auftreten metastabiler Formen spielen können, tritt auch in frappanter Weise zutage in dem bereits oben genannten Fall des Quecksilberjodids.

Während es W. Reinders[3]) bei seinen Versuchen nicht gelang, in reinem Äthylalkohol bei 25° Löslichkeitsbestimmungen des (metastabilen) gelben Jodids auszuführen, blieb das Salz im metastabilen Zustand bestehen, als er dasselbe mit Aceton, das gewisse Verunreini-

[1]) Vgl. Literatur z. B. bei H. E. Boeke, Grundlagen der physik.-chem. Petrographie, Berlin 1915, S. 324.

[2]) Vgl. die Literaturzusammenstellung bei P. Niggli, Geol. Rundschau 3, 472 (1912).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 32, 494 (1900), speziell S. 514.

gungen enthielt, während 4 Stunden bei jener Temperatur schüttelte. Die Stabilisierung war erst am nächsten Tage eingetreten.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Gründe erörtert, weshalb es einigen Autoren nicht gelang, die früher von uns beschriebenen Umwandlungen bei den Metallen zu reproduzieren.

2. Es wurde darauf hingewiesen, dass das Auftreten metastabiler Formen der Stoffe ein weit häufigeres ist, als man bisher vermutete.

3. Mehrere Bedingungen, die das Auftreten dieser Erscheinung begünstigen, wurden diskutiert, wobei speziell die Rolle geringfügiger Verunreinigungen ins Auge gefasst wurde.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
Januar 1920.

Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie oder Monotropie. II.

Antimontrijodid.

Von

Ernst Cohen und H. R. Bruins.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 3. 2. 20.)

Einleitung.

Obwohl bereits vor mehr als vierzig Jahren von J. P. Cooke[1]) gelegentlich seiner Atomgewichtsbestimmungen am Atimon gefunden wurde, dass Antimontrijodid in mehreren Modifikationen existenzfähig ist, sind die Stabilitätsbeziehungen zwischen dem roten und gelben Trijodid bisher nicht genau erforscht. Es schien uns erwünscht, im Anschluss an unsere Studien über die Metastabilität der Stoffe zu versuchen, auch hier den Tatbestand klarzulegen. Die nachstehend beschriebene Untersuchung befasst sich mit diesem Gegenstand.

1. Reines SbJ_3 stellte Cooke folgenderweise her: feingepulvertes Antimon wird mit einer Jod-Schwefelkohlenstofflösung geschüttelt; nachdem sich die Lösung entfärbt hat, filtriert man und entfernt das Lösungsmittel durch Destillation. Das gebildete SbJ_3 wurde durch Sublimieren (bei 180—200°) in einem trockenen Strom von Kohlendioxyd gereinigt.

2. Cookes Erfahrungen lassen sich folgendermassen zusammenfassen: Findet das Sublimieren zwischen 180° und 200° statt, so erhält man ein Produkt, das aus zwei Modifikationen besteht: einer hellroten (hexagonalen), deren Schmelzpunkt bei 167° liegt, und einer

[1]) Proc. Amer. Acad., N. S. 5, 1, 72 (1878).

hellgelben (rhombischen). Je nachdem die Temperatur, bei der die Sublimation vor sich geht, eine niedrigere ist, bildet sich ein grösserer Betrag der gelben Form, stets aber ist dieser sehr gering gegen die Menge der roten Form. Das Jodid ist bereits bei 100° merklich flüchtig; sublimiert man die rote Modifikation unterhalb 114° zwischen zwei Uhrgläsern, so erhält man nach Cooke ausschliesslich die gelbe Form. Der Vorgang verläuft stets langsam, und in dieser Weise verfahrend, erhält man nur sehr geringe Mengen der rhombischen Modifikation. In besserer Ausbeute lässt sich dieselbe folgenderweise darstellen: Man gibt das rote Jodid in ein Schiffchen, das sich in einem Verbrennungsrohr befindet, erhitzt etwas oberhalb des Schmelzpunktes und leitet einen schnellen Strom trockenen Kohlendioxyds über das Jodid, so dass der Dampf schnell in den kälteren Teil des Rohres überführt wird. Aber auch so erhält man, wie Cooke mitteilt, stets Gemenge der beiden Formen.

3. Über die Umwandlung des gelben in das rote Jodid schreibt Cooke: „We have stated that, at a very moderate temperature, the orthorhombic (yellow) iodide changes to the hexagonal (red). The change is not a gradual one; but suddenly, as soon as the required temperature is reached, a red spot appears, generally at one end of the rhombic plate, and then the red color rapidly spreads through the crystal, so that at any one point the change is instantaneous . . . and, by sudden cooling, it is perfectly easy to arrest the change so as to leave one part of the crystal red, while the rest remains yellow . . . It becomes now a very interesting point to ascertain what is the real temperature at which this singular change takes place . . .“

Beim Erhitzen der gelben Kristalle in einem Luftbade, das während (wenigstens) 15 Minuten auf konstanter Temperatur erhalten wurde, fand Cooke: Bei 120° totale Umwandlung in die rote Form. Bei 107°, 110°, 111°, 112° findet die Umwandlung nicht statt. Bei 113° verläuft sie teilweise, bei 114° dagegen vollständig.

4. Dass Cooke der Temperatur 114° besondere Bedeutung beilegt, ergibt sich aus seinen Worten: „it is evident, from the above experiments, that the point of the change we have been discussing is fully as sharply marked as the melting point of a solid“ und weiter: „these results were completely confirmed by similar experiments, all of which indicated that 114° is very closely the temperature at which the change first begins . . .“ Cooke glaubte somit einer enantiotropen Umwandlung gegenüberzustehen, deren Umwandlungstemperatur bei Atmosphärendruck 114° ist.

5. Während nun Otto Lehmann[1]) einerseits bemerkt: „es müsste noch näher untersucht werden, ob die Umwandlung im festen Zustande umkehrbar ist“, rechnet er andererseits das Antimontrijodid den enantiotropen Stoffen zu, und während in mehreren Lehr- und Handbüchern darauf hingewiesen wurde, dass eine nähere Untersuchung erwünscht wäre, geben die Landolt-Börnstein-Meyerhofferschen Tabellen an, die Substanz sei enantiotrop und 114° sei die Umwandlungstemperatur des Gleichgewichts:

$$SbJ_3 \text{ (hexagonal)} \rightleftarrows SbJ_3 \text{ (rhombisch)}.$$

Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass wir nach Abschluss unserer Untersuchung fanden, dass Bridgman[2]) bei seinen Versuchen unter Druck (und bei 1 Atm.) einen Umwandlungspunkt bei 114° nicht gefunden hat.

6. Wir stellten uns nach dem Cookeschen Verfahren (vgl. § 1) 250 g reinsten SbJ_3 dar. Das benutzte Antimon („Kahlbaum“, Verunreinigung 0.02%) wurde mit sublimiertem Jod und Schwefelkohlenstoff (den wir nach dem Obachschen[3]) Verfahren gereinigt hatten) auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Man erhält in dieser Weise etwa 250 g in wenigen Tagen.

Nachdem der Schwefelkohlenstoff entfernt war, brachten wir das Produkt in mehrere Porzellanschiffchen in ein Verbrennungsrohr aus Jenaglas, durch welches ein scharf getrockneter Strom von Kohlendioxyd, das einer Bombe entnommen war, geleitet wurde. Die Stelle, wo sich die Schiffchen befinden, erhitzt man in einem das Jenarohr umgebenden Luftbade auf 200—220°; in das Ende des Rohres steckten wir einen Baumwollebausch, um dem Zerstäuben des Salzes vorzubeugen. Das so erhaltene Material war zum grösstenteil rot.

7. Da die uns bisher bekannt gewordenen Erscheinungen den Eindruck machen, dass es sich hier nicht um Enantiotropie, sondern um Monotropie handelt, versuchten wir zunächst die Sublimation bei niedrigerer Temperatur auszuführen, und das Produkt möglichst schnell auf tiefe Temperatur zu kühlen, um einer etwaigen Stabilisierung vorzubeugen.

Zu diesem Zwecke erhitzten wir das Jenarohr (Sublimationsrohr) an der Stelle, wo sich die Schiffchen befanden, auf 150° mittels eines kleinen Ölbades, das das Rohr an dieser Stelle umgab. Der übrige

---

[1]) Molekularphysik, Leipzig 1888—1889, Bd. I, S. 171.

[2]) Phys. Rev. N. S. **6**, 1 (1915), speziell S. 31.

[3]) Journ. f. prakt. Chemie N. F. **26**, 281 (1882).

Teil dieses Rohres war von einem Metallmantel umgeben, in dem sich Alkohol befand, der mittels festen Kohlendioxyds auf — 40° C. gekühlt wurde, während wir in diesen Teil des Jenarohres ein Metallrohr steckten, das in derselben Art und Weise von innen auf — 40° C. abgekühlt wurde. Der Dampf des SbJ_3 wird nun von einem schnellen Kohlendioxydstrom (2—3 l pro Minute) zwischen diesen gekühlten Rohren hindurchgeführt und findet so die Gelegenheit, schnell abzukühlen. Nach dem Versuch hat sich das innere Metallrohr mit einer Schicht äusserst feiner Kristalle bedeckt: dieselben sind sämtlich gelb. Indes gelingt es nicht, grössere Mengen der gelben Modifikation durch dieses Verfahren zu erhalten.

8. Der nachstehend abgebildete Apparat lieferte schliesslich befriedigende Resultate, insofern es uns gelang, ein Material zu erhalten,

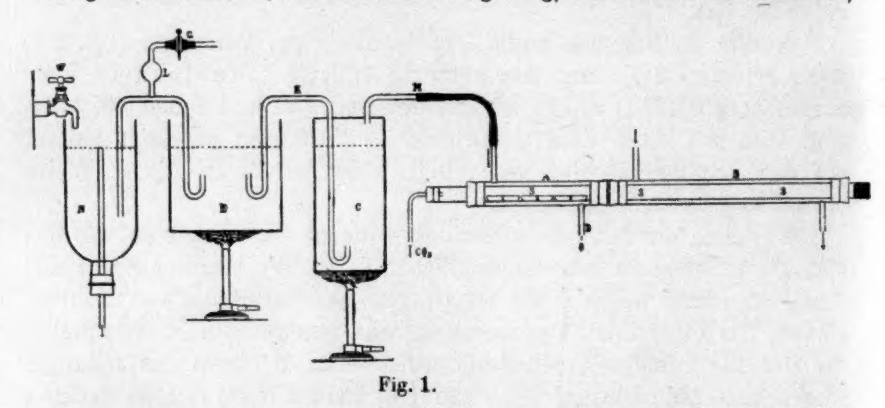


Fig. 1.

das sich für weitere Versuche eignete. Dasselbe bestand etwa zu einem Drittel aus der gelben Modifikation.

Als Versuchstemperatur wählten wir 100°. Das Sublimationsrohr *SSS* war umgeben von zwei gesonderten Rohren *A* und *B*, die beide seitliche Ansatzröhrchen hatten. Die Schiffchen 1, 2, 3, welche mit dem roten Jodid beschickt waren, befinden sich in dem Rohre *A*, welches während 12 Tagen und Nächten von einem Wasserdampfstrom auf 100° gehalten wurde.

Das Rohr *B* funktioniert als Kühlrohr von *SS*. Es wird von Leitungswasser (Temperatur 10° C.) durchströmt.

In dem gekühlten Teile findet man nach dem Versuch eine grössere Menge von rotem und gelbem SbJ_3. Diese Kristalle bleiben auch bei Zimmertemperatur unverändert nebeneinander bestehen. Wir haben dieselben heute bereits vier Jahre aufbewahrt.

Da wir in der Literatur eine Vorrichtung, welche uns instand setzt, einen ununterbrochenen Dampfstrom von 100° zu erzeugen und unbeaufsichtigt im Gang zu halten, nicht beschrieben fanden, teilen wir hier einiges über die benutzte Apparatur mit. In dem Metallbehälter *E* (Inhalt etwa 3 l) wird Wasser zum Sieden erhitzt. Man bedeckt die Oberfläche des Wassers mit einer Schicht Paraffinöl. Das konstante Niveau *N*, in welches fortwährend kaltes Wasser aus der Leitung *W* einströmt, hält den Wasserstand in *E* konstant. *L* ist ein Luftfänger, *G* ein Kautschukröhrchen, das sich mittels eines Quetschhahnes verschliessen lässt. Das Wasser, welches sich in dem kupfernen Behälter *C* befindet, wird automatisch durch Zufluss von siedendem, luftfreiem Wasser aus *E* (durch das Kupferrohr *K*) auf konstanter Höhe gehalten. Der Dampf entweicht durch *M* nach *A*. Der aus *A* bei *D* entweichende Dampf wird ins Freie geleitet.

9. Zahlreiche Vorversuche, sowie auch die von Cooke, hatten uns den Eindruck gegeben, dass die von ihm beobachtete Temperatur (114°), bei welcher die gelbe Modifikation sich in die rote umwandeln soll, eine ganz zufällige war, dass man, wie bereits oben betont wurde, hier vielmehr einem Falle von Monotropie (bzw. Pseudomonotropie) gegenüberstehe. Bekanntlich ist es bis heute nicht möglich, in einem bestimmten Falle das Bestehen von Monotropie bzw. Pseudomonotropie streng zu beweisen[1]. Jedenfalls waren wir imstande nachzuweisen, dass hier von einer Enantiotropie mit einem Umwandlungspunkte bei 114° nicht die Rede ist.

Erwärmt man das Gemenge der beiden Modifikationen im zugeschmolzenen Rohr in Ätherdampf (34·6°), so lässt sich selbst nach 20stündigem Erwärmen eine Umwandlung nicht beobachten; dagegen findet dieselbe statt, wenn man in Acetondampf (56°) oder Alkoholdampf (78°) erhitzt. Benutzt man Wasserdampf zur Erwärmung des Röhrchens, so verläuft die Umwandlung innerhalb weniger Minuten.

10. Offenbar hat Cooke die Erscheinung während zu kurzer Zeit verfolgt (vgl. § 3). Da er mit grösseren Kristallen arbeitete, wir dagegen mit sehr kleinen, und die Umwandlungsgeschwindigkeit bei gegebener Temperatur bekanntlich eine Funktion des Zerteilungsgrades des Materials ist, wird es verständlich, dass Cooke bei niedrigeren Temperaturen die Umwandlung nicht erzeugen konnte.

11. Ist das Salz in Berührung mit gewissen Lösungsmitteln (selbst Spuren genügen!), so wird die Umwandlungsgeschwindigkeit ganz enorm vergrössert. Zahlreiche Versuche, die wir nach dieser Richtung mit Äther bzw. Äthylacetat anstellten, bewiesen dieses aufs deutlichste.

Löst man die rote Modifikation in einem dieser Lösungsmittel auf und kühlt die beim Siedepunkt des Lösungsmittels gesättigte Lö-

---

[1] Vgl. Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre, Braunschweig 1901, Bd. I, S. 165, 177.

sung auf —20° C., so kristallisiert stets die gelbe Modifikation aus, ganz analog mit den Vorgängen, die beim HgJ_2 auftreten. Filtriert man eine solche gesättigte Lösung und verdampft das Lösungsmittel schnell in Vakuo, so stabilisieren sich selbst bei tiefer Temperatur die gelben Kristalle sehr schnell und wandeln sich in die rote Modifikation um. Bei völligem Ausschluss von Lösungsmitteln dagegen (auch Spuren derselben dürfen nicht zugegen sein, vgl. den Fall des Schwefels) bleiben die beiden Formen während unbegrenzter Zeiträume (vgl. § 8) nebeneinander bestehen.

12. Das Studium des SbJ_3 zeigt somit wiederum, dass grosse Vorsicht geboten ist beim Feststellen der Tatsache, ob bei gegebener Temperatur (und gegebenem Drucke) die stabile Modifikation irgendeines Stoffes vorliegt. In dem Falle des SbJ_3, HgJ_2, dem Thallopikrat und anderer Stoffe, die Modifikationen verschiedener Farbe bilden, erhält man leicht Aufschluss darüber, ob man ein metastabiles Gebilde in Händen hat. Handelt es sich dagegen, wie in den meisten Fällen um farblose Stoffe, so fehlt ein derartiges makroskopisches Kriterium. Ohne spezielle Untersuchung nach dieser Richtung setzt man sich demnach grossen Täuschungen aus.

Zusammenfassung.

Es wurde nachgewiesen, dass das von Cooke u. a. bei Atmosphärendruck als enantiotrop betrachtete und in der Literatur auch als solches bezeichnete SbJ_3 den monotropen Stoffen zuzuzählen ist. Ein Umwandlungspunkt bei 114° existiert demnach nicht. Das durch Sublimation dargestellte SbJ_3 ist ein metastabiles Gebilde, welches auch bei gewöhnlichen Temperaturen unbegrenzt lange im metastabilen Zustande verharrt.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.

Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie oder Monotropie. III.

Kadmiumjodid.

Von

Ernst Cohen und **A. L. Th. Moesveld.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 3. 2. 20.)

Einleitung.

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über Kristallisationsverzögerung in übersättigten Lösungen (vgl. S. 482) war es notwendig die Frage zu beantworten, ob Kadmiumjodid, welches bisher nur in einer einzigen Form bekannt war, in mehreren Modifikationen zu existieren vermag. Im nachstehenden wird der Beweis erbracht, dass dies tatsächlich der Fall ist und dass auch das CdJ_2, wie man es sich ohne weiteres z. B. durch Kristallisation aus Lösungen herstellt, ein metastabiles System ist.

1. Bereits vor etwa 40 Jahren wurde seitens F. W. Clarke und E. A. Kebler[1]) auf Grund einer Untersuchung, in der sie glaubten, CdJ_2 sehr verschiedener Dichte (4·626 bzw. 5·644) dargestellt zu haben, die Meinung ausgesprochen, dass dieser Stoff in zwei verschiedenen Modifikationen auftreten könne. Die spätere Untersuchung von J. F. Snell[2]) hat inzwischen einwandfrei ergeben, dass das sogenannte β-Kadmiumjodid von Clarke und Kebler (dem die geringere Dichte zukommen sollte) nichts anderes ist als CdJ_2, verunreinigt mit einem nicht geringen Betrag an Jodwasserstoff und Wasser, während

[1]) Amer. Chem. Journ. **5**, 235 (1883—1884).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1288 (1907

auch eine Spur freies Jod darin vorhanden ist. Obwohl nun Snells Schlussfolgerung: „a critical examination of Clarke and Keblers work leads to the conclusion that there is no valid evidence of the existence of a form of cadmium iodide of lower specific gravity than 5·6“ uns vollkommen richtig erschien, haben wir dennoch auch hier nach anderen Modifikationen forschen zu müssen geglaubt.

2. Unser Material stellten wir uns her durch Schütteln von reinstem Kadmium („Kahlbaum“, Verunreinigungen *Pb*, *Fe*, *Zn*, zusammen 0·005%) in Schnitzeln mit resublimiertem Jod und sorgfältig destilliertem Wasser. Das Schütteln wurde in einer etwa 2 l fassenden Flasche auf der Schüttelmaschine bei Zimmertemperatur vorgenommen[1]. Nachdem die Flüssigkeit sich entfärbt hat, filtriert man das überschüssige Kadmium und die äusserst geringe Menge $Cd(OH)_2$, die sich bei der Reaktion bildet, ab und engt die Lösung auf dem Wasserbade ein.

Sodann wurde die Substanz getrocknet bzw. in anderer Weise behandelt, wie weiter unten bei den betreffenden Versuchen näher beschrieben werden wird.

3. Ein in dieser Art und Weise dargestelltes Präparat, das zunächst bei 100°, sodann während 6 Stunden bei 150° getrocknet war, und das wir bei unseren Untersuchungen über die Prüfung des Braunschen Gesetzes auf elektrischem Wege benutzt hatten, gelangte zunächst im Dilatometer zur Untersuchung: in 20 Stunden änderte sich der Stand der Flüssigkeit (Petroleum) nicht. Auch die pyknometrische Untersuchung bei 100° ergab, dass bei dieser Temperatur eine Änderung der Dichte nicht stattfindet. Sowohl hier, wie bei den weiter unten zu erörternden pyknometrischen Bestimmungen, verwandten wir das bereits früher beschriebene Instrument[2] (Inhalt etwa 25 ccm), während das Gewicht des festen Stoffes 20—50 g betrug. Als Füllflüssigkeit benutzten wir Toluol (d 30°/4° = 0·85429), bzw. Xylol (d 30°/4° = 0·85567) oder auch Paraffinöl (d 30°/4° = 0·85160). Sämtliche Bestimmungen wurden bei 30·00° C. in einem Thermostaten ausgeführt, dessen Temperatur nicht mehr als einige Tausendstel Grade schwankte. Das benutzte Beckmannsche Thermometer war mit einem Instrument verglichen worden, das seitens der Physik.-Techn. Reichsanstalt geeicht war. Sämtliche Wägungen führten wir

---

[1] Vgl. auch Ernst Cohen und H. R. Bruins, Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 43 (1918).

[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 419 (1913), § 3.

auf einer Bungeschen Wage mit Fernrohrablesung aus; die benutzten Gewichte waren nach der bekannten Kohlrauschschen[1]) Methode geeicht worden.

4. Vorgreifend auf unsere Resultate sei hier mitgeteilt, dass dieselben den Beweis liefern, dass Kadmiumjodid zwischen gewöhnlicher Temperatur und seinem Schmelzpunkt (etwa 400°) in zwei Formen zu existieren vermag, die im Verhältnis der Monotropie zueinander stehen. Die stabile Modifikation wollen wir mit dem Namen α-Kadmiumjodid, die zwischen Zimmertemperatur und dem Schmelzpunkt metastabile mit dem Namen β-Kadmiumjodid belegen. Stellt man das Salz nach dem in § 2 beschriebenen Verfahren aus seiner wässerigen Lösung dar, und unterwirft es während längerer Zeit einer Trocknung bei 150°, der eine kürzere (24 Stunden) bei 100° vorangegangen ist, so bildet sich die stabile Form: es ist diese, die wir in der Untersuchung über das Braunsche Gesetz (vgl. § 3) stets in Händen gehabt haben und die nach den dort erörterten Dichtebestimmungen mittels des Dilatometers von Andreae für d 30°/4° den Wert **5·670** ergab.

5. In zahlreichen Versuchen wurde nunmehr festgestellt, dass sich beim Einengen der Lösungen auf dem Wasserbade stets Präparate bilden, die eine weit geringere Dichte besitzen, selbst wenn dieselben nach dem Entfernen aus der Lösung bei etwa 100° oder bei 150° während nicht sehr langer Zeit getrocknet werden. So betrug z. B. nach 24 stündigem Trocknen bei 94° die Dichte eines gewissen Präparates d 30°/4° = 5·577. Dass dieses Wasser nicht mehr enthält, ergab sich nach dem Erhitzen während $3^1/_2$ Stunden auf 150°; 10 g CdJ_2 hatten einen Gewichtsverlust von 6 mg erlitten. Dieser Betrag (0·06 %) lässt sich nur teilweise als Verlust an Wasser deuten, da CdJ_2 bei 100° schon merklich flüchtig ist.

Ein anderes Präparat, welches nach dem Kristallisieren aus Wasser während einer Nacht in Vakuo über Schwefelsäure getrocknet war, zeigte nach 18 stündigem Erhitzen auf 150° eine Dichte d 30°/4° = 5·599.

Bei einem dritten, das, nachdem es zweimal während längerer Zeit auf 150° erhitzt war, umkristallisiert und dann während einiger Tage auf 96° erwärmt wurde, fanden wir d 30°/4° = 5·653. Hier betrug der Gewichtsverlust nach 8 stündigem Erhitzen auf 150° nur 0·02 %, wovon wiederum nur ein Teil der Gegenwart von Wasser

[1]) F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 11. Aufl., Leipzig, S. 54.

zuzuschreiben ist. So fanden wir für ein derartiges Präparat, das während zwei Wochen auf 98° erwärmt war, d 30°/4° = 5·659, während wiederum ein anderes, nachdem es während mehrerer Wochen auf 98° gehalten war, den Wert d 30°/4° = 5·669 lieferte. Diese Versuche weisen sämtlich darauf hin, dass sich beim Einengen der wässerigen Lösung des CdJ_2 auf dem Wasserbade ein Gemenge von (zwei) Modifikationen zu Boden setzt, während beim Erhitzen auf höhere Temperatur eine mehr oder weniger weitgehende Stabilisierung stattfindet, bei der die α-Modifikation (d 30°/4° = 5·670) stets mehr in den Vordergrund tritt.

6. Wir versuchten sodann durch Verwendung anderer Lösungsmittel, und zwar solcher, die sich bei niedrigeren Temperaturen als Wasser mit grösserer Geschwindigkeit der gesättigten Lösung entziehen lassen, eine grössere Menge des β-Jodids darzustellen. Man erreicht hiermit, dass das sich eventuell bildende Gemenge des α- und β-Jodids sich infolge der niedrigeren Temperatur nicht so schnell stabilisieren kann.

Aceton, Äthylalkohol sowie Methylalkohol wurden dabei von uns benutzt.

Das Verfahren gestaltete sich folgenderweise: Man gibt eine konzentrierte Lösung des Jodids in einem der genannten Lösungsmittel in eine Absaugflasche (Form nach Erlenmeyer) und schliesst letztere an eine Wasserstrahlluftpumpe an. Die Flasche steht in einem Wasserbade, das man schwach erwärmt; man hält die Temperatur so tief wie möglich. Ist die Flüssigkeit abgedampft, so trocknet man die zurückgebliebene feste Substanz bei Zimmertemperatur in Vakuo, zerreibt dieselbe dann und wann im Achatmörser möglichst stark, damit Flüssigkeitseinschlüsse sich beim fortgesetzten Trocknen entfernen lassen, und bestimmt sodann die Dichte des Stoffes. Das Pulvern im Achatmörser hat den Nachteil, dass es stabilisierend wirkt, aber es ist unumgänglich, falls es sich darum handelt, die letzten Spuren des Lösungsmittels zu entfernen.

a) Acetonlösungen. Das feste Jodid, welches nach dem Verdampfen aus diesen Lösungen zurückbleibt, hält das Lösungsmittel ganz besonders hartnäckig fest. Es stellte sich als unbedingt notwendig heraus, die feste Substanz mehrere Male zu zerreiben und auf 96° zu erwärmen, um die letzten Spuren des Acetons zu entfernen. Ein so hergestelltes Präparat hatte die Dichte d 30°/4° = 5·581. Dass das Aceton dennoch nicht gänzlich entfernt war, zeigte die Analyse: nach dem Erhitzen während 8 Stunden auf 150° hatten 9·3 g des Jodids 7·7 mg an Gewicht verloren.

b) Äthylalkohollösungen. Aus den mit diesem Lösungsmittel hergestellten Präparaten liess sich dasselbe vollständig entfernen. Der Alkohol wurde unter vermindertem Druck abgedampft (Temperatur des Wasserbades 50°). Nach dem Entfernen desselben trockneten wir das Präparat während 30 Stunden im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure; von Zeit zu Zeit wurde es im Achatmörser zerrieben. Als wir nunmehr 40 g in das Pyknometer (30·00° C.) brachten, fiel die Flüssigkeit in der Kapillare desselben bei konstanter Temperatur fortwährend mit ziemlich grosser Geschwindigkeit. Es findet also bei 30° C. Stabilisierung statt. Wir fanden in einem bestimmten Momente $d\ 30°/4° = 5{\cdot}541$. Nachdem dieselbe Substanzmenge während der Nacht bei 30·00° C. im Pyknometer belassen, und sodann während $4^1/_2$ Stunden in demselben auf 70° erwärmt war, ergab sich deren Dichte zu $d\ 30°/4° = 5{\cdot}566$.

Die Analyse ergab, dass 14·5 g des Präparates 6 mg Gewichtsverlust zeigten. Es war somit weniger (vgl. § 5) als 0·05% an Lösungsmittel eingeschlossen geblieben.

c) Methylalkohollösungen. Mit diesen erhielten wir die besten Resultate. Die Temperatur der Lösung beim Abdampfen unter vermindertem Drucke war niedriger als 20° C. Infolgedessen kann die Stabilisierung eine geringere sein. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels trockneten wir unser Präparat im Exsikkator über Schwefelsäure bei äusserst geringem Druck (Vakuum der Gaedepumpe). Wir fanden $d\ 30°/4° = 5{\cdot}217$ (Toluol im Pyknometer). Auch jetzt fiel die Flüssigkeit in der Pyknometerkapillare sehr schnell bei konstanter Temperatur. Einen anderen Teil desselben Präparats, der über Nacht im Exsikkator gestanden hatte, untersuchten wir am nächsten Tage im Pyknometer mit Xylol. Es war jetzt $d\ 30°/4° = 5{\cdot}211$. Hieraus ergibt sich (wir werden dieses Resultat später noch erhärten), dass die trockene Substanz sich in 20 Stunden nicht merklich stabilisiert hat. Als sie dann aber im Pyknometer mit Xylol (Toluol) in Berührung kam, fiel die Flüssigkeit in der Kapillare wiederum mit grosser Geschwindigkeit. Obwohl Xylol bzw. Toluol das Kadmiumjodid praktisch nicht auflösten, beschleunigt es die Stabilisierung in hohem Masse. Das Präparat, dessen Dichte $d\ 30°/4° = 5{\cdot}211$ gefunden war, liessen wir über Nacht im Pyknometer bei 110° stehen: nun war $d\ 30°/4° = 5{\cdot}311$ geworden. Nachdem das Pyknometer während 24 Stunden auf 30·00° C. gehalten war, fanden wir $d\ 30°/4° = 5{\cdot}336$.

Dieses Präparat haben wir dann noch weiter stabilisiert, und zwar folgenderweise: wir dampften das Xylol ab, befeuchteten das

Salz mit Wasser und entfernten dieses wieder durch Erwärmen bei 100° während 18 Stunden. Jetzt betrug d 30°/4° = 5·534. Schliesslich haben wir noch ein neues Präparat hergestellt, indem wir die methylalkoholische Lösung sehr langsam (ohne Erwärmung) abdampften (Durchleiten von Luft). Die Dichte des so erhaltenen Präparates betrug d 30°/4° = 5·552, während die Analyse ergab, dass weniger als 0·02% Einschlüsse vorhanden waren.

7. Unsere bis hier beschriebenen Versuche tun dar, dass Kadmiumjodid sowohl aus Wasser, wie aus Aceton, Äthylalkohol bzw. Methylalkohol in mehreren Modifikationen zu kristallisieren vermag; das Verhalten des festen Stoffes weist auf das Vorhandensein einer Monotropie, während die Gegenwart der genannten Lösungsmittel die Stabilisierungsgeschwindigkeit erhöht. Andererseits haben wir gesehen (§ 6c), dass ein völlig trockenes Gemenge von α- und β-Kadmiumjodid sich unverändert hält.

Es lag somit die Frage auf der Hand, ob sich vielleicht auf „trockenem" Wege die reine metastabile β-Modifikation darstellen liesse[1]), d. h. unter Ausschluss des α-Jodids. Ein Versuch, dies zu erreichen durch „Abschrecken" des geschmolzenen Jodids, das sich in einer sauerstofffreien Atmosphäre von Kohlendioxyd in einem Quarzkölbchen befand, führte nicht zum Ziele[2]). Deshalb schlugen wir folgenden Weg ein: Man schmilzt das sorgfältigst getrocknete Jodid in einem Strom von sauerstofffreiem Kohlendioxyd, welches somit den Dampf des CdJ_2 mitführt; durch Abschrecken sorgt man dafür, dass das Jodid, welches sich aus dem Dampfe als fester Stoff absetzt, möglichst schnell hohen Temperaturen entzogen wird, damit es sich so wenig als möglich stabilisieren kann. Das sich in dieser Weise bildende Präparat, das sich aus dem Dampfe leicht in fester Form absetzt, wollen wir in Analogie mit den Vorgängen, die sich bei der Darstellung von Schwefelblumen abspielen, hier Kadmiumjodidblumen nennen.

8. Nach zahlreichen Versuchen gelang es uns schliesslich, mit dem in Fig. 1 abgebildeten Apparat befriedigende Resultate zu erzielen, wozu wir aber von vornherein bemerken, dass man auch auf trockenem Wege niemals ausschliesslich die β-Modifikation in Händen bekommt, sondern stets Gemenge, die, abhängig von der Art und

---

[1]) Vgl. Ernst Cohen und H. R. Bruins, Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 465 (1920).

[2]) Es ist nicht ausgeschlossen, dass wiederholte Versuche dennoch ein günstiges Resultat ergeben haben würden. Es handelte sich hier um einen Handversuch.

Weise, in der der Versuch geleitet wurde, geringere oder grössere Mengen davon neben der α-Form enthalten.

In die Retorte *BB*, deren Form zweckmässig so gewählt wird, wie unsere Fig. 1 zeigt, gibt man das sorgfältigst bei 100° getrocknete Jodid. *B* befindet sich in einem Behälter *M* aus Rotkupfer, der mit Graphitpulver angefüllt wird. Das Ganze lässt sich mittels eines grösseren Brenners auf etwa 600° erhitzen (das ist etwa 200° oberhalb

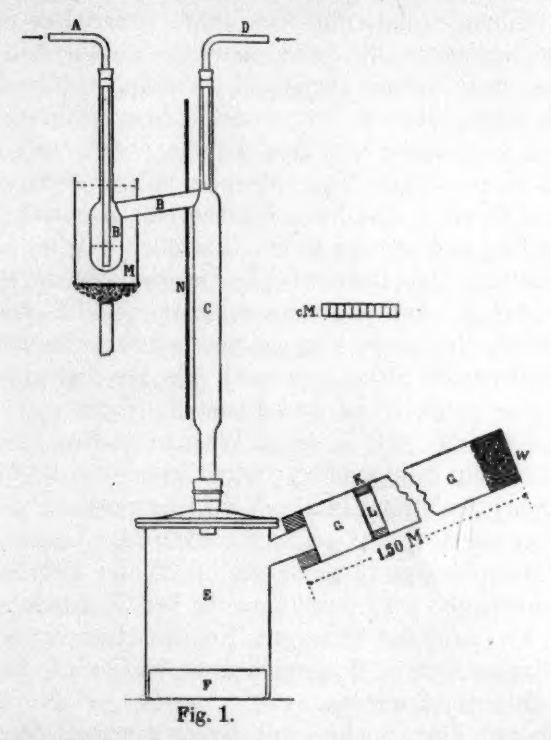


Fig. 1.

des Schmelzpunktes von CdJ_2). Das Rohr *C*, welches an *BB* geschmolzen ist, wird gegen zu hohe Temperatur geschützt, indem man den Schirm *N* aus Asbestpappe zwischen *M* und *C* bringt. Man leitet durch das in *B* geschmolzene Salz einen trockenen, sauerstofffreien Strom von Kohlendioxyd, welches bei *A* in den Apparat gelangt. Bei *D* wird ein zweiter, trockener, sauerstofffreier Strom dieses Gases eingeleitet, der zuvor stark gekühlt wurde. Das CdJ_2 wird teilweise sowohl in *C* wie in der Glaskammer *E*, auf deren Boden sich eine Kristallisierschale *F* befindet, in fester Form kondensiert, aber ein grosser Teil geht infolge des schnellen Gasstroms weiter und wird in

Nebelform in das 1·50 m lange Glasrohr *GG* mitgerissen. Bringt man in das Ende dieses Rohres einen Baumwollebausch *W*, so findet man am Schluss des Versuches eine grössere Menge des Jodids darin zurück, die sich nicht auf die Wand des Rohres *GG* abgesetzt hat. Es stellte sich heraus, dass es nicht möglich ist, das Salz ohne sehr grossen Verlust aus der Baumwolle zu entfernen. Man umgeht diese Schwierigkeit, indem man in das Rohr einen Kork *KK* einsetzt, der eine weite Öffnung *L* hat, die man durch Überziehen eines Leinenläppchens verschliesst. Das Jodid sammelt sich auf dem Leinen und lässt sich nach dem Versuch bequem abschütteln. Schliesslich möchten wir noch folgendes über die verwendeten Gasströme bemerken: Das Kohlendioxyd entnahmen wir zwei Bomben; der nach *A* fliessende Strom wird in zwei Spiralwaschflaschen mittels Schwefelsäure getrocknet, tritt dann in eine leere Flasche, die eventuell mitgerissene Säure zurückhält und sodann in ein Glasrohr, welches einige Rollen Kupfergaze enthält. Das Rohr wird im Gasofen erhitzt. Der Gasstrom geht ferner durch zwei mit Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen, wiederum durch eine leere Flasche und erreicht dann das Rohr *A*. Der bei *D* eintretende Strom war ganz wie der soeben beschriebene behandelt. Nur passierte er ausserdem ein dünnes, $2^1/_2$ m langes Kompositionsrohr, das sich in einem Weinhold-Dewarschen Gefäss befindet, welches ein Kältegemisch (festes Kohlendioxyd-Alkohol, —80°) enthält. Der bei *A* eintretende Strom wird so reguliert, dass das CdJ_2 in Wolken bei *C* einströmt; seine Geschwindigkeit hängt zusammen mit der Verdampfungsgeschwindigkeit in *B*, die ihrerseits von der Temperatur abhängt. Den Gasstrom, der bei *D* eingeleitet wird, reguliert man so, dass die günstigste Kondensation erzielt wird. So vorgehend, liessen sich in 2 Stunden etwa 120 g CdJ_2 darstellen, die dann näher untersucht wurden.

9. In einigen Vorversuchen mit einem Apparat, der noch nicht so gut funktionierte, als der abgebildete, wo nämlich das kondensierte CdJ_2 noch zu lange mit heissen Teilen des Apparates in Berührung blieb, infolgedessen eine teilweise Stabilisierung eintreten konnte, wurde auf pyknometrischem Wege (Xylol als Füllflüssigkeit) d 30°/4° = 5·561 gefunden. Das Xylol in der Kapillare fiel schnell: nachdem das Pyknometer während 24 Stunden bei 30·00° C. im Thermostaten verblieben war, ergab sich d 30°/4° = 5·675.

Bei einem zweiten, in demselben Apparat dargestellten Präparat fanden wir d 30°/4° = 5·581, und nachdem das Pyknometer 34 Stunden bei 30° verblieben war: d 30°/4° = 5·660.

10. Gelegentlich eines Versuches mit dem definitiven Apparat untersuchten wir, ob die Stabilisierung langsamer stattfindet, falls man im Pyknometer Paraffinöl statt Toluol oder Xylol benutzt. Dies ist tatsächlich der Fall[1]), wie sich aus dem langsamen Fallen der Pyknometerflüssigkeit ergab. Ein gewisses Präparat zeigte $d\ 30^{\circ}/4^{\circ} = 5{\cdot}447$, nach 24 stündigem Stehen im Pyknometer bei 30° fanden wir $d\ 30^{\circ}/4^{\circ} = 5{\cdot}653$.

11. Da die in dieser Weise in dem Apparat durch Kondensation sich bildenden Präparate ganz trocken sind, d. h. flüssige Einschlüsse nicht enthalten, lassen dieselben sich sofort zur Dichtebestimmung verwenden. Nun haben wir aber oben (§ 9) gesehen, dass sowohl Toluol wie Xylol und, wie sich später zeigte, auch Paraffinöl die Stabilisierungsgeschwindigkeit vergrössert, während andererseits festgestellt war (§ 7), dass die völlig trockene Substanz bei Zimmertemperatur, z. B. nach 20 Stunden, ihre Dichte nicht ändert. Es war somit wichtig, die völlig „trockenen" Präparate auf ihre Dichte zu untersuchen, ohne dieselben mit irgendeiner Flüssigkeit in Berührung zu bringen. Wir haben die Dichtebestimmungen deshalb mittels eines Volumenometers ausgeführt.

Obwohl nun, wie sich nicht allein aus der Literatur über dieses Instrument[2]), sondern auch bei unserer Arbeit ergab, dieser Apparat nur eine annähernd richtige Zahl für die Dichte zu liefern imstande ist, haben wir denselben dennoch verwendet. Es hat sich ja oben gezeigt, dass sehr grosse Abweichungen von der Dichte des α-Kadmiumjodids (5·670) auftreten, falls man Gemengen der beiden Modifikationen gegenübersteht. Sollte sich somit in unserem Apparate reines β-Jodid gebildet haben, so könnte das Volumenometer a fortiori dazu verwendet werden, um einen Annäherungswert der Dichte dieser Modifikation zu liefern. Wir haben die von G. J. W. Bremer[3]) vorgeschlagene Form des Volumenometers benutzt. Der Teil *SPhe* in der Figur, die sich in der betreffenden Abhandlung befindet, war bei uns, zur Vermeidung von Schlauchverbindungen, aus einem Stück Glas geblasen. Der Teil *nPh* bis zum Kölbchen *F* war kapillar, während wir unter dem Hahn *S* einen Luftfänger anbrachten. Das Gefäss in der Bremerschen Zeichnung, welches das Kölbchen *F* umgibt,

[1]) Vgl. auch W. Reinders, Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 494 (1900), speziell dort S. 507, Fussnote.

[2]) Vgl. Oberbeck, Wied. Ann. N. F. **67**, 209 (1899), wo man Literaturangaben findet.

[3]) Rec. Trav. Chim. d. Pays-Pas et de la Belgique **18**, [2] 263 (1899).

war bei uns ein Zylinder aus Rotkupfer, der so hoch gewählt wurde, dass die Kapillare bis *G* im Wasser des Zylinders untergetaucht war. Die Art und Weise, in welche man mit dem Apparat arbeitet, ist von Bremer beschrieben worden. Das von uns benutzte Kathetometer gestattete bis auf 0·02 mm genau abzulesen.

Zur Übung, andererseits aber auch um festzustellen, was sich mit einem solchen Apparate bei vorsichtiger Arbeit erreichen lässt, haben wir die Dichte des Quecksilbers bei 13° C. mit diesem Volumenometer ermittelt. Dabei benutzten wir ein ebenso grosses Volumen des Quecksilbers (etwa 8 ccm) als das des später zu verwendenden CdJ_2 betrug.

Wir fanden *d* 13°/4° = 13·50 gegen 13·56. Im Vorbeigehen möchten wir die Aufmerksamkeit darauf lenken, dass, falls die Genauigkeit des Volumenometers sich im allgemeinen verbessern liesse (was nicht ausgeschlossen scheint), dieses Instrument bei dem Studium der polymorphen Umwandlungen der Stoffe vorzügliche Dienste leisten könnte. Wir hoffen darauf später zurückzukommen.

12. Die nach Verdampfen in unserem Apparat (S. 477) kondensierten Präparate, die wir volumenometrisch untersuchten (es kamen dabei etwa 40 g CdJ_2 zur Verwendung), lieferten folgende Resultate:

Präparat a, *d* 14°/4° = 5·34
Präparat b, *d* 14°/4° = 5·49.

Nachdem letzteres während einiger Stunden auf 98° gehalten war, fanden wir mit dem Volumenometer: *d* 14°/4° = 5·61 bzw. 5·57. Ein anderer Teil des Präparates b, für welchen wir im Volumenometer *d* 14°/4° = 5·49 gefunden hatten, zeigte im Pyknometer (in Paraffinöl) *d* 30°/4° = 5·536. Auch jetzt wurde im Pyknometer eine starke Volumabnahme beobachtet.

Präparat c. Volumenometrisch ergab sich *d* 14°/4° = 5·41; nachdem das Präparat während 18 Stunden bei Zimmertemperatur im Apparate verblieben war, fanden wir *d* 14°/4° = 5·39. Auch hier bleibt offenbar das „trockene“ Material unverändert nach 18 Stunden (vgl. § 6c).

13. Wir wollen hier noch eine eigentümliche Erscheinung beschreiben, die sich ganz an das oben Mitgeteilte anschliesst. Überlässt man Präparate von Kadmiumjodidblumen (dieselben sind äusserst fein verteilt) sich selbst in einer offenen Flasche, so tritt ein sehr stark ausgeprägtes „Zusammenbacken“ ein. Der Stoff zieht sich stark

zusammen und bildet eine harte Masse, die sich nur durch Anwenden eines starken Druckes pulvern lässt.

14. Überblickt man das Ganze, so ergibt sich, dass auch die Verdampfungsmethode stets Gemenge von α- und β-Kadmiumjodid liefert. Offenbar sind die Temperaturen, denen der Stoff während seiner Darstellung ausgesetzt war, noch so hoch, dass eine teilweise Stabilisierung stattgefunden hat; möglich wäre es auch, dass nur ein Teil der Substanz in der metastabilen Form kondensiert ist. Wie dem auch sei, unsere Untersuchung liefert den Nachweis, dass es nur durch besondere Massnahmen möglich ist, die reine, stabile α-Modifikation in die Hände zu bekommen. Stellt man CdJ_2 her aus Lösungen durch Kristallisation, oder aus dem Dampf durch Kondensation, stets bilden sich Gemenge der stabilen und metastabilen Modifikation in unbekanntem Verhältnis: dasselbe Bild somit, wie wir es früher bei den Elementen und bei anderen Verbindungen fanden.

Zusammenfassung.

1. Es wurde nachgewiesen, dass CdJ_2 zwischen Zimmertemperatur und seinem Schmelzpunkte in zwei Modifikationen zu existieren vermag, die im Verhältnis der Monotropie stehen.

2. CdJ_2, ohne weiteres aus Lösungen dargestellt durch Kristallisieren, bzw. aus dem Dampfe durch Kondensieren (Kadmiumjodidblumen) ist ein Gemenge von α- und β-Kadmiumjodid in unbekanntem Verhältnis.

3. Die physikalischen Eigenschaften, die man bisher dem CdJ_2 beilegte, beziehen sich (ausgenommen in der oben genannten Untersuchung über das Braunsche Gesetz) auf Gemenge des α- und β-Kadmiumjodids in unbekanntem Verhältnis. Den numerischen Werten der betreffenden Eigenschaften kann somit eine Bedeutung nicht beigelegt werden. Dieselben sind für die reinen Modifikationen aufs neue zu bestimmen.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
Dezember 1919.

Kristallisationsverzögerung in übersättigten Lösungen.

Von

Ernst Cohen und A. L. Th. Moesveld.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 2. 20.)

Einleitung.

Beim Ermitteln auf direktem Wege des Druckeinflusses auf die Löslichkeit von Kadmiumjodid in Wasser, gelang es uns nicht, bei 1 Atm. Druck die Werte zu reproduzieren, die wir vor kurzem in Gemeinschaft mit C. W. G. Hetterschij gefunden hatten[1]. Zwar betrugen die Abweichungen bei der auch früher angewendeten Versuchstemperatur (30·00° C.) nur wenige Hundertstel Prozente, dieselben überschritten aber die Versuchsfehler dermassen, dass es uns erforderlich erschien, deren Ursache nachzuspüren. Die vorliegende Untersuchung, die sich hiermit beschäftigt, wird dann auch zeigen, dass dieser Ursache eine allgemeinere Bedeutung zukommt, indem sie uns eine Erklärung brachte für die so häufig eintretende Verzögerung in der Kristallisation übersättigter Lösungen.

1. Das verwendete Kadmiumjodid hatten wir uns, wie in unseren früheren Versuchen, dargestellt aus Kadmium „Kahlbaum" (Verunreinigung 0·005%, *Pb*, *Fe*, *Zn*), durch Sublimieren, gereinigtem Jod und sorgfältigst destilliertem Wasser. Diese Materialien wurden in einer grösseren Flasche bei Zimmertemperatur auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Sobald die Flüssigkeit sich entfärbt hatte, wurde eine frische Menge Jod zugesetzt. Das Metall benutzten wir in Form

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 210 (1920).

von Schnitzeln. Das so hergestellte Produkt wurde wenigstens zweimal aus Wasser umkristallisiert.

2. Zur Technik der Löslichkeitsbestimmungen ist folgendes zu bemerken: Die benutzten Thermometer waren mittels eines von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg geeichten und beglaubigten Instruments kontrolliert worden. Die Temperatur unseres Thermostaten wurde mittels eines Beckmannthermometers (in $^1/_{100}{}^0$ geteilt) gemessen; dieselbe blieb während der Versuchszeit innerhalb weniger Tausendstel eines Grades konstant[1]).

Salz und Wasser wurden in kleinen Glasfläschchen *AFG* (Fig. 1) geschüttelt (Inhalt etwa 60 ccm), die mittels Gummipfropfen verschlossen wurden. Über die Pfropfen zog man eine Gummikappe *F*, die dem Eindringen des Thermostatenwassers vorbeugte. Die Analyse der Lösungen wurde auf pyknometrischem Wege ausgeführt; dieses Verfahren ist hier nicht nur sehr einfach, sondern auch sehr genau, wie sich sogleich ergeben wird. Es setzte uns in den Stand, die Konzentration der Lösungen bis auf 0·01% zu ermitteln[2]). Wir benutzten zu diesem Zwecke die früher von uns aus unseren Beobachtungen abgeleitete Gleichung, die (bei 30·00° C.) den Zusammenhang zwischen dem spez. Volumen und der Konzentration der Lösungen darstellt. Dieselbe lautet[3]):

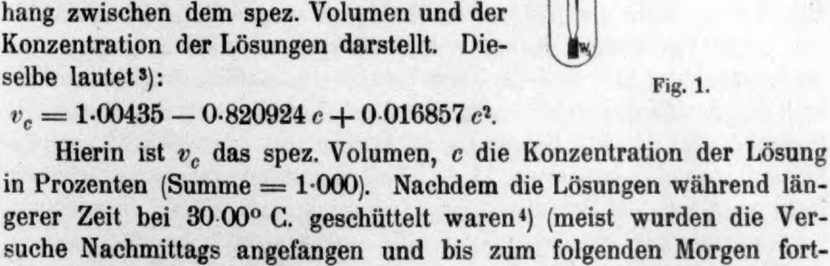


Fig. 1.

$$v_c = 1{\cdot}00435 - 0{\cdot}820924\, c + 0{\cdot}016857\, c^2.$$

Hierin ist v_c das spez. Volumen, c die Konzentration der Lösung in Prozenten (Summe = 1·000). Nachdem die Lösungen während längerer Zeit bei 30·00° C. geschüttelt waren[4]) (meist wurden die Versuche Nachmittags angefangen und bis zum folgenden Morgen fort-

[1]) Unser Toluolregulator nach Ostwald hatte ein Reservoir, das etwa 500 ccm fasste.

[2]) Bei unserem Pyknometer (Inhalt etwa 10 ccm) entsprach eine Gewichtsdifferenz von 2 mg der Lösung einer solchen in der Konzentration von 0·01%.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 210 (1920).

[4] Vgl. über den benutzten Schüttelapparat Ernst Cohen und H. R. Bruins, Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 43 (1918).

gesetzt), während sich bei unseren früheren Versuchen herausgestellt hatte, dass die Sättigung bereits nach 4—6 Stunden vollkommen erreicht ist, wurden dieselben in das Pyknometer überführt[1]. Dabei wurde der Verdampfung des Lösungsmittels vorgebeugt durch Benutzung des in Fig. 1 abgebildeten Apparates. Nach dem Schütteln schiebt man die Gummikappe *F* nach unten, entfernt den Pfropfen aus dem Flaschenhalse und führt das Glasrohr *BB* in denselben ein, der mittels eines Stückes Kautschukschlauchs mit dem T-Rohre *E* verbunden ist. Dieses T-Rohr wird mit dem Kautschukrohr auf den Flaschenhals geschoben. Sowohl *BB* wie *C* enthalten an den eingeschnürten Stellen Baumwollbausche, die als Filter fungieren. Man verbindet das Pyknometer *D* mit *C* und presst bei *E* mittels eines Handgebläses Luft in die Flasche *A*; die filtrierte, gesättigte Lösung steigt dann in *D*. Man hängt das Pyknometer sodann in den Thermostaten (30·00° C.) und entfernt durch leises Blasen in die Kapillare, an welche man ein dünnes Kautschukrohr setzt, soviel Flüssigkeit, bis dieselbe an zwei geeigneten Teilstrichen der Skala einspielt. Nachdem das Temperaturgleichgewicht eingetreten ist[2], notiert man den Stand der Flüssigkeit in den beiden Kapillaren, trocknet das Pyknometer sorgfältigst ab und bringt es zur Wägung. Sämtliche Wägungen, die auf einer Bungeschen Wage mit Fernrohrablesung bis auf $^1/_{10}$ mg ausgeführt wurden, sind auf das Vakuum reduziert.

3. Da wir befürchteten, dass sich im Pyknometer im Thermostaten kleine Luftblasen bilden würden, erhielten wir unsere Lösungen während einiger Minuten auf Siedetemperatur, bevor wir dieselben zur Bestimmung der Löslichkeit bei 30·00° C. im Thermostaten schüttelten. Die Mengen Salz und Wasser waren dabei so gewählt, dass bei 100° die ganze vorhandene Menge des Bodenkörpers in Lösung ging. Im Zusammenhang mit dem geringen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit des Kadmiumjodids ($^1/_{10}$% pro Grad) betrug dann die Menge des Bodenkörpers in der benutzten Schüttelflasche von etwa 60 ccm Inhalt nicht mehr als etwa 11 g. Zur Kontrolle wurden gleichzeitig Bestimmungen mit Schüttelflaschen vorgenommen, deren Inhalt nicht vorgewärmt war; die betreffenden Lösungen waren somit im Anfang des Versuchs bei 30·00° C. ungesättigt.

Bei diesen Versuchen stellte sich nunmehr heraus, dass das spez. Volumen der Lösungen, welche gekocht waren bevor man sie bei

---

[1] Eine Beschreibung des Pyknometers findet man bei Ernst Cohen und A. L. Th. Moesveld, Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919), speziell § 69.

[2] 1 mm der Teilung auf den Kapillaren entsprach etwa $^1/_4$ cmm.

30·00° C. schüttelte, bei dieser Temperatur einen anderen Wert hatte, als den früher von uns gefundenen, während dieselben auch unter sich deutliche Differenzen im spez. Volumen aufwiesen. Die zuvor nicht erwärmten Lösungen lieferten dagegen Werte, die völlig mit den früher von uns ermittelten übereinstimmten. Tabelle 1 enthält die Versuchsresultate.

Tabelle 1.

Versuchs-nummer	Schüttel-zeit in Stunden	Vorbehandlung	Spez. Volumen bei 30·00° C.	Konzen-tration[1]	Abweichung in % von der Sättigungs-konzentration
13	24	gekocht	0·62366	46·83	+ 0·04
14	24	nicht erwärmt	0·62398	46·80	+ 0·00⁵
17	4	gekocht	0·62193	47·04	+ 0·25
18	4	nicht erwärmt	0·62407	46·78	— 0·01
19	18	Nr. 17 gekocht	0·62346	46·85	+ 0·06
20	18	Nr. 18 nochmals gekocht	0·62150	47·09	+ 0·30
21	18	Nr. 19 während 4 Stunden auf 60° mit viel Bodenkörper	0·62297	46·91	+ 0·12
22	18	Nr. 20 während 4 Stunden auf 60° mit wenig Bodenkörper	0·61780	47·56	+ 0·77
23	18	Nr. 22 nach Zusatz von mehreren Gramm CdJ_2	0·62370	46·82	+ 0·03

Wie sich aus der Tabelle ergibt, weist eine vorher gekochte Lösung eine höhere Konzentration auf als eine nicht-gekochte. In Doppelbestimmungen oder bei wiederholtem Kochen findet man indes stets einen anderen Wert für die Konzentration bei 30·00° C.

Auch das Aussehen der gekochten Lösungen war ein sehr verschiedenes. Manche, die nach dem Erwärmen schnell gekühlt worden waren, kristallisierten nur schwierig und opaleszierten. Nachdem dieselben während einiger Zeit bei 30·00° C. geschüttelt waren, wurden sie milchig. Bevor man die gesättigte Lösung abpresste, liess man die Flaschen während einiger Zeit ruhig im Thermostaten hängen. Manchmal setzte die Trübung sich dann schnell zu Boden, manchmal aber gar nicht. Im allgemeinen waren die schnell gekühlten Lösungen in stärkerem Masse milchig, klärten sich weniger schnell und lieferten niedrigere Werte für das spez. Volumen (also höhere Konzentrationswerte).

[1]) Gramm CdJ_2 in 100 g der gesättigten Lösung.

4. Die beobachteten Erscheinungen lassen sich kurz folgenderweise zusammenfassen: Schüttelt man CdJ_2 mit Wasser, so findet man nach kurzer Zeit (4—6 Stunden) für die Konzentration der Lösung (bei 30·00° C.) denselben Wert, den wir früher ermittelt hatten (spez. Volumen 0·62395; Konzentration 46·79³ %). Bei fortgesetztem Schütteln steigt die Konzentration äusserst langsam: diese Zunahme hält wochenlang an.

Lösungen, die vor dem Schütteln gekocht wurden, liefern sehr verschiedene Werte für die Konzentration. Meist sind dieselben um einige Zehntel Prozente zu hoch, manchmal aber viel höher, ja, die Werte steigen bis oberhalb 2%. Fortgesetztes Schütteln kann sowohl eine Zunahme wie auch eine Abnahme der Konzentration zur Folge haben, während in beiden Fällen selbst nach wochenlangem Schütteln ein Endzustand nicht erreicht wird.

5. Auf Grund unserer heutigen Kenntnisse betreffs der Faktoren, die das Lösungsgleichgewicht beherrschen, könnte man die Ursache der beschriebenen Erscheinungen nach folgenden Richtungen suchen:

a) In dem Zustand der Lösung;

b) In der Korngrösse des Bodenkörpers;

c) In dem Vorhandensein mehrerer Modifikationen des CdJ_2;

d) In der Gegenwart von Spuren von Verunreinigungen oder „Katalysatoren", die sich geltend machen bei der Einstellung des Gleichgewichts, während eventuell eine Kombination obiger Möglichkeiten in Betracht zu ziehen wäre.

6. Zu a). Denkbar wäre es, dass beim Erwärmen der Lösung vor dem Schütteln gewisse Gleichgewichtsverschiebungen einträten, die sich bei der nachfolgenden schnellen Abkühlung nicht sofort rückgängig machen lassen; infolgedessen würde dann das der Schütteltemperatur von 30·00° C. entsprechende Gleichgewicht nicht wieder erreicht werden. Sollte dies von einer Änderung der Ionenzahl in der Volumeneinheit und der Art der Ionen begleitet sein, so könnte jener Einfluss des Vorwärmens sich durch bestimmte Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit der Lösung geltend machen. Dass dies nicht der Fall ist, lehrt folgender Versuch: Die gekochte, und sodann während kurzer Zeit bei 30·00° C. geschüttelte Lösung wurde nach dem Abpressen bei derselben Temperatur mittels einer Tauchelektrode untersucht: der Widerstand blieb während fünfmal 24 Stunden völlig unverändert. Auch könnte, falls eine Gleichgewichtsänderung in der Lösung eingetreten wäre, die nicht oder nur langsam rückgängig würde, infolge der von den Ionen hervorgerufenen Elektrostriktion das Volumen

der Lösung bei gegebener Konzentration von ihrer thermischen Vorgeschichte abhängig sein. In diesem Falle müsste dann auch die Konzentration der Lösung, abgeleitet aus ihrem spez. Volumen (mittels der in § 2 gegebenen Gleichung) eine andere sein als die, welche die direkte Analyse liefert. Dies ist nun aber, wie Tabelle 2 zeigt, keineswegs der Fall.

Tabelle 2.

Versuchsnummer	Schüttelzeit in Stunden	Vorbehandlung	Spez. Volumen bei 30.00° C.	Konzentration berechnet	Konzentration durch Analyse gefunden	
24	18	gekocht, dann schnell gekühlt	0.61693	47.67	47.69	47.68
170	wochenlang	gekocht, dann gekühlt	0.62007	47.28	47.29	47.28

Versuche, ausgeführt mit Lösungen, die während langer Zeit gekocht waren, gaben nicht weniger schwankende Resultate, als solche mit kurz erwärmten Lösungen, so dass Andeutungen, dass Reaktionen in der Lösung vor sich gehen, nicht vorlagen.

7. Zu b). Bekanntlich ist die Löslichkeit eines Stoffes eine Funktion seiner Korngrösse. Dieser Einfluss fällt indes innerhalb der Analysenfehler, es sei denn, dass die Dimensionen der Kristalle unterhalb eines relativ kleinen Wertes liegen. In mehreren Fällen liess sich tatsächlich ein Einfluss der Korngrösse auf die Löslichkeit nachweisen[1]).

Auch hier, beim CdJ_2, lag die Möglichkeit vor, dass bei fortgesetztem Schütteln die spezifisch schwere Substanz (5.7) stets feiner zerrieben würde. Dies könnte dann eine Zunahme der Löslichkeit und sehr langsames Absetzen des Bodenkörpers in der ruhenden Lösung zur Folge haben.

So läge auch die Möglichkeit vor, dass eine gekochte Lösung im Zusammenhang mit der Art des Abkühlens, mehr oder weniger fein zerteilte Kristalle liefern könnte, wobei auch an die Möglichkeit zu denken war, dass, falls mehrere Modifikationen auftreten können, diese oder jene derselben die Eigenschaft, fein zu kristallisieren, in höherem Masse aufweisen könnte.

[1]) Wi. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 495 (1900); G. A. Hulett, Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 385 (1901); **47**, 357 (1904).

8. Zur näheren Prüfung der Richtigkeit dieser Annahme untersuchten wir, ob sich eine höhere Konzentration erreichen lässt, falls man die langsam rotierende Bewegung der Schüttelflaschen durch eine kräftigere ersetzt. Lässt man die Flaschen stets schneller rotieren, so wird die Lösung mit dem Bodenkörper schliesslich zentrifugiert: der Bodenkörper wird dann nicht mehr durch die Lösung hin und her geschüttelt. Starkes Schütteln lässt sich erreichen durch Verwendung eines Apparates, in dem die Längenachse der Flaschen ihre Richtung nicht ändert. Da ein Apparat, der uns instand setzt, dieses kräftige Schütteln bei **konstanter** Temperatur auszuführen, unseres Wissens nicht in der Literatur beschrieben ist, so teilen wir hier kurz einiges über die von uns zu diesem Zwecke gebaute (Fig. 2) Vorrichtung mit. *AAA* ist ein schweres Stativ, das man sich bequem aus Gasröhren zusammenschraubt. Der Hebel *D*, welcher bei *E* drehbar ist, wird aus Kupfer angefertigt. Wichtig ist, dass das Rad *B*, welches sich mittels der Schnurscheibe *H* von einem grösseren Heissluftmotor in schnelle Drehung versetzen lässt, möglichst schwer sei. Es ist deshalb aus Blei gegossen (Gewicht etwa 7 kg). Die Art und Weise, wie die Flaschen *F* an den Hebel *DE* befestigt werden, ist ohne weiteres aus der Figur ersichtlich. Man stellt das ganze neben einen genau regulierten Thermostaten auf, und taucht *DE* bis etwas unterhalb *E* in das Wasser des Thermostaten ein. Der Apparat hat sich vorzüglich bewährt.

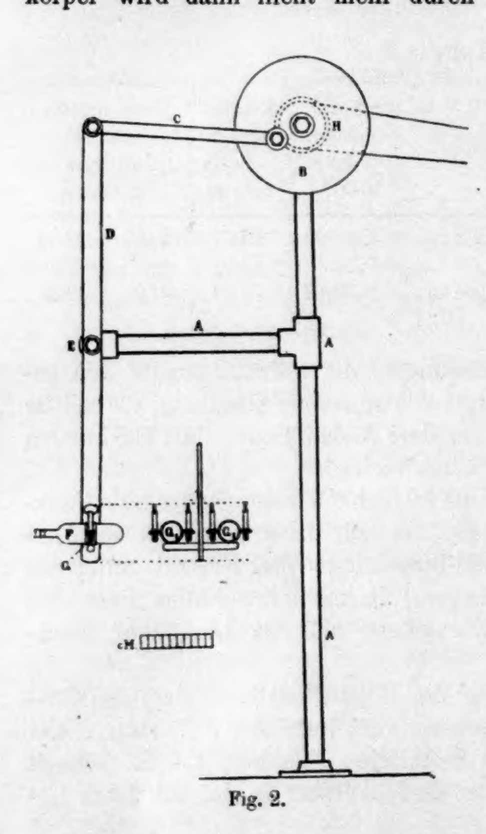


Fig. 2.

Durch Zusatz von feingekörntem Quarz (ausgewaschen!) lässt sich die Wirkung erhöhen. Ist die oben gemachte Annahme richtig, so

müsste die Konzentration einer Lösung, die möglichst ruhig geschüttelt wird, i. c. einer solchen, die mittels eines Rührers langsam gerührt wird, und zwar so, dass man den Bodenkörper nicht aufwirbelt, um einen viel geringeren Betrag steigen. Schliesslich müsste der Umtausch der beschriebenen Behandlungsart der Lösungen auch zu einem entsprechenden Umtausch der zu erhaltenden Resultate führen.

Tabelle 3 enthält die wichtigsten Ergebnisse der nach diesen Schemen ausgeführten Versuche. *W* bedeutet schwache Rührung (mittels eines Wittschen Rührers); *R*, dass die Lösungen durch Rotieren geschüttelt wurden, während *S* andeutet, dass unter Verwendung des in Fig. 2 abgebildeten Apparates sehr heftig geschüttelt wurde.

Tabelle 3.

Versuchs-nummer	Frühere Nummer	Schüttel-zeit in Stunden	Vorbehandlung	Spez. Volumen bei 30·00° C.	Abweichung in % von der Sättigungs-konzentration
43	—	18 (*W*)	grobkörnig + Wasser	0·62323	+ 0·09
48	43	72 (*W*)	fortgesetzt	0·62428	— 0·04
55	48	48 (*W*)	„	0·62291	+ 0·13
56	55	18 (*S*)	kräftig geschüttelt	0·62132	+ 0·34
54	—	18 (*R*)	gekocht	0·62305	+ 0·11
57	54	24 (*S*)	aufs neue gekocht	0·62291	+ 0·13
56	55	18 (*S*)	in *S* überführt	0·62132	+ 0·34
58	57	18 (*S*)	Zusatz von Quarzsand	0·62300	+ 0·12
59	56	30 (*S*)	fortgesetzt	0·62124	+ 0·34
61	—	18 (*R*)	grobkörnig	0·62292	+ 0·13
62	—	18 (*S*)	„	0·62470	— 0·10
64	61	48 (*R*)	fortgesetzt	0·62142	+ 0·32
63	62	48 (*S*)	„	0·62417	— 0·03
68	64	24 (*S*)	„	0·62158	+ 0·30
67	63	24 (*R*)	„	0·62437	— 0·05

Zu dieser Tabelle möchten wir folgendes bemerken: Obwohl ein einzelnes Mal (Nr. 55—56) beim kräftigen Schütteln eine grössere Zunahme der Konzentration auftritt, wurde dagegen auch mehrmals beobachtet, dass bei einem selben Präparat dem intensiveren Schütteln weniger hohe Zahlenwerte entsprachen als beim ruhigen Rotieren der Flaschen. Die Resultate sind demnach sehr verschieden und offenbar findet dies in einer ganz anderen Ursache seinen Grund als in der Korngrösse; höchstens spielt diese hier eine ganz untergeordnete Rolle.

9. Zu c) und d). Wie unsere in der vorangehenden Abhandlung (S. 471) beschriebene Untersuchung ergibt, kann CdJ_2 tatsächlich in mehreren Modifikationen auftreten.

Besonders wichtig ist hierbei der Umstand, dass die von uns entdeckte monotrope, zweite (β)-Modifikation in Berührung mit Flüssigkeiten, die den Stoff zwar befeuchten, denselben dennoch nicht in deutlich nachweisbarer Menge zu lösen imstande sind, sich schnell stabilisiert, während dies in Berührung mit Wasser (bzw. mit wässeriger CdJ_2-Lösung) nur ganz langsam stattfindet. Dies ergibt sich aus der Tatsache, dass Jodkadmiumpräparate, die wir durch Einengen einer Lösung auf dem Wasserbade erhielten, eine Dichte aufweisen, welche viel geringer ist als die der stabilen α-Modifikation. Auch wenn man ein solches Präparat während längerer Zeit (Wochen) bei Zimmertemperatur in Berührung mit der bei dieser Temperatur gesättigten Lösung sich selbst überlässt, bleibt dessen Dichte noch viel niedriger als die der stabilen α-Form. Es war demnach sehr wahrscheinlich, dass sich aus einer gekochten (bei 30·00° C. übersättigten) Lösung, speziell bei schneller Abkühlung auf niedere Temperaturen, ein Gemenge von α- und β-CdJ_2 absetzen würde. Dies müsste dann zur Folge haben, dass die Lösung bei 30·00° C. eine zu hohe Konzentration aufweist. Die später, beim fortgesetzten Schütteln eintretende Konzentrationsänderung könnte dann zusammenhängen mit der Lösungsgeschwindigkeit der eventuell noch vorhandenen β-Form und der Geschwindigkeit, mit welcher die α-Modifikation kristallisiert, mit andern Worten, mit der Stabilisierungsgeschwindigkeit der metastabilen β-Modifikation.

10. Um hierüber Aufschluss zu erhalten, haben wir nunmehr untersucht, ob schnelles Kühlen oder Abkühlung auf niedere Temperaturen die Konzentrationsabweichungen der bei 30·00° C. gesättigten Lösung vergrösserte. Dabei stellte sich heraus, dass die Abkühlungsgeschwindigkeit einen Einfluss nicht ausübt. Augenscheinlich hatte dagegen die Temperatur, auf welche man die Lösung nach dem Kochen abkühlte, bevor dieselbe bei 30·00° C. geschüttelt wurde, einen ausgesprochenen Einfluss.

Es ist indes nur möglich, diejenigen Lösungen ohne unzeitiges Kristallisieren auf niedere Temperaturen abzukühlen, die nicht zu sehr übersättigt sind, und bald stellte sich heraus, dass die Temperatur, auf welche man die Lösungen kühlte, nur Nebensache war, die Menge des vorhandenen Bodenkörpers dagegen Hauptsache. Dies trat ganz zufällig besonders stark zutage im Versuch

Nr. 86, bei welchem sich nach dem Abkühlen nur eine ganz geringe Menge des Bodenkörpers gebildet hatte. Die Übersättigung nach dem Schütteln bei 30·00° C. ergab sich zu 1·27%. Als sodann einige Lösungen bekannter Konzentration aufs neue auf 100° C. erwärmt wurden, nachdem dieselben zuvor etwas verdünnt waren, stellte sich heraus, dass in allen Fällen die Übersättigung nach dem Schütteln bei 30·00° C. eine grössere geworden war (vgl. Nr. 85—88—92; 84—89—91; 90—93 in Tabelle 4).

Tabelle 4.

Versuchsnummer	Frühere Nummer	Schüttelzeit in Stunden	Vorbehandlung	Spez. Volumen bei 30·00° C.	Übersättigung in %
85	—	18	gekocht	0·62145	0·31
88	85	24	nach dem Verdünnen gekocht	0·61640	0·94
92	88	20	nach dem Verdünnen gekocht, sodann in Eis gekühlt	0·61317	1·33[5]
84	—	18	gekocht	0·62193	0·25
89	84	24	nach dem Verdünnen gekocht	0·61766	0·78
91	89	20	nach dem Verdünnen gekocht, sodann in Eis gekühlt	0·61305	1·35
90	—	20	gekocht	0·62256	0·17[5]
93	90	20	nach dem Verdünnen gekocht, sodann in Eis gekühlt	0·61670	0·90

Bei den Versuchen 91 und 92 stellte es sich als notwendig heraus, die Lösungen in Eis zu kühlen, um dieselben ohne Zusatz von Keimen zur Kristallisation zu bringen.

11. Zwecks Sicherstellung der Tatsache, dass auch die Temperatur, auf welche gekühlt wurde, hier eine Rolle nicht spielte, setzten wir nach dem Schütteln bei 30·00° C. diesen stark übersättigten Lösungen, die alle nur ganz wenig Bodenkörper enthielten, eine geringe Menge festen CdJ_2 zu. Sodann setzten wir das Schütteln bei 30·00° C. fort. Jetzt stellte sich heraus, dass die Konzentration der Lösungen bei Zusatz neuer Mengen Bodenkörper sprungweise abnahm, als ob tatsächlich die Konzentration der Lösung eine Funktion der Menge des vorhandenen Bodenkörpers wäre. Unsere Tabelle 5 (umstehend) enthält die diesbezüglichen Versuchsergebnisse

12. Zur Beantwortung der Frage, ob zwei ursprünglich identische Lösungen das nämliche Resultat liefern, falls man dieselben in jeder Hinsicht in identischer Weise behandelt, mit andern Worten, um zu

Tabelle 5.

Versuchsnummer	Frühere Nummer	Schüttelzeit in Stunden	Vorbehandlung	Spez. Volumen bei 30·00° C.	Übersättigung in %
94	—	18	gekocht	0·61678	0·89
98	94	48	0·3 g CdJ_2 zugesetzt	0·61723	0·83
102	98	24	0·3 g CdJ_2 zugesetzt	0·61743	0·81
105	102	24	grössere Menge CdJ_2 zugesetzt	0·62152	0·30⁵
108	105	24	grössere Menge CdJ_2 zugesetzt	0·62177	0·27

untersuchen, ob die erhaltenen Zahlenwerte reproduzierbar sind, haben wir den in § 11 beschriebenen Versuch mit zwei möglichst identischen Lösungen wiederholt, die wir folgenderweise darstellten: Etwa 100 ccm einer 48·5% CdJ_2 enthaltenden Lösung verteilten wir, nachdem der Bodenkörper durch Erwärmen völlig in Lösung gegangen war, über zwei Schüttelflaschen. Beide Fläschchen wurden in Eis gekühlt: dabei setzte sich in beiden eine sehr geringe Menge des festen Stoffes zu Boden (Nr. 103 und 104, Tabelle 6). Nach 18 stündigem Schütteln bei 30·00° C. ergab sich das spez. Volumen zu 0·61253 bzw. 0·61239, einer Übersättigung von 1·41⁵% bzw. 1·43% entsprechend. Dass auch jetzt noch ganz geringe Unterschiede in der Konzentration auftreten, nimmt nicht Wunder, da die Menge Bodenkörper, die sich beim Kühlen absetzt, innerhalb gewisser Grenzen eine ganz willkürliche ist.

Nach diesem Versuch brachten wir den Bodenkörper in beiden Flaschen durch Erwärmen wieder in Lösung, mischten die beiden Lösungen, setzten etwas festen Salzes zu, das wir durch Erwärmen gleichfalls in Lösung brachten, verteilten die so entstandene Lösung über zwei Flaschen und kühlten beide in Eis. Nunmehr setzte sich in beiden beim Kühlen eine grössere Menge des festen Stoffes zu Boden als im vorangehenden Versuch. Man konnte somit erwarten, dass beim Schütteln bei 30·00° C. die Konzentration der Lösung eine geringere werden würde als im genannten Versuch, wo die Menge des vorhandenen Bodenkörpers eine geringere war. Tatsächlich war dies der Fall. Nach 24 Stunden wurde gefunden: spez. Volumen 0·61444 bzw. 0·61470, welche Zahlen einer Übersättigung von 1·18% bzw. 1·14⁵% entsprechen. Weicht man von identischer Behandlung der beiden Lösungen ab, so tritt sofort eine Differenz in den Übersättigungszahlen ein, wie folgender Versuch zeigt: Den Bodenkörper von Nr. 106 (Tabelle 6) brachten wir durch Erwärmen fast ganz in

Lösung und schüttelten dann sofort bei 30·00° C., während wir den Bodenkörper von Nr. 107 ganz in Lösung brachten und das Ganze dann in Eis kühlten. Sodann folgte Schütteln bei 30·00° C. Nach 20 stündigem Rotieren fanden wir 1·13% bzw. 1·34% Übersättigung. Tabelle 6 enthält eine Übersicht der Resultate.

Tabelle 6.

Versuchs-nummer	Frühere Nummer	Schüttel-zeit in Stunden	Vorbehandlung	Spez. Volumen bei 30·00° C.	Über-sättigung in %
103	100	18	nach dem Mischen von 100 und 101 gekocht, verteilt und in Eis gekühlt	0·61253	1·41[5]
104	101	18		0·61239	1·43
106	103	24	nach dem Mischen von 103 und 104 wurde CdJ_2 zugesetzt, sodann gekocht, verteilt und in Eis gekühlt	0·61444	1·18
107	104	24		0·61470	1·14[5]
109	106	20	erwärmt, bis der feste Stoff fast ganz in Lösung, sodann geschüttelt	0·61483	1·13
110	107	20	erwärmt, bis der feste Stoff ganz in Lösung, sodann in Eis gekühlt	0·61317	1·34

Infolge der stärkeren Übersättigung wird sich beim Abkühlen eine grössere Menge des Bodenkörpers absetzen. Dies hat zur Folge (vgl. Tabelle 5), dass die Konzentration der Lösung beim Schütteln bei 30·00° C. stärker abnehmen muss als bei Gegenwart einer geringeren Menge des festen Stoffes.

13. Ist nun in diesen Fläschchen CdJ_2 teilweise in der β-Modifikation vorhanden? Sollte dies tatsächlich der Fall sein, und hängen die hohen Konzentrationswerte damit zusammen, so muss auch dieser selbe Bodenkörper, in Berührung mit einer weniger konzentrierten CdJ_2-Lösung bei 30·00° C. in Lösung gehen und die Konzentration erhöhen und zwar wenigstens um so viel, bis dieselbe den Wert erreicht hat, den sie früher hatte, als die Lösung mit diesem Bodenkörper in Berührung war. Ob diese Erscheinung tatsächlich eintritt, untersuchten wir folgenderweise: Wir verdünnten eine Lösung, deren Übersättigung 0·89% betrug (spez. Volumen bei 30·00° C. 0·61677) mit 1 ccm Wasser. Nachdem sie während einiger Augenblicke tüchtig umgeschüttelt war, ermittelten wir sofort die Konzentration: die Übersättigung ergab sich zu 0·25[5]% (spez. Volumen 0·62191). Nach 18stündigem Schütteln bei

30·00° C. war die Übersättigung 0·26% (Nr. 134, spez. Volumen 0·62186), hatte sich somit nicht geändert. Ein ganz analoger Versuch, bei 0·0° C. ausgeführt, lieferte dasselbe Ergebnis. Dort war Bodenkörper in Berührung mit einer Lösung, die bei 0·0° C. 2·10% übersättigt war. Nach dem Verdünnen mit 2·5 ccm Wasser betrug die Übersättigung 0·62%, nach 18stündigem Schütteln bei 0·0° C. war sie 0·61%. Das bedeutet somit, dass der Bodenkörper gar nicht in Lösung tritt in eine Lösung, die, nachdem dieser feste Stoff während 24 Stunden damit geschüttelt ist, stark verdünnt wurde.

Dann liegt aber auch ein Grund nicht mehr vor, die gefundenen, hohen Konzentrationen einem Gleichgewichte mit einem Bodenkörper zuzuschreiben, der teilweile aus einer metastabilen Modifikation besteht und gerade deshalb eine grössere Löslichkeit besitzt. Die Erscheinung erweckt vielmehr den Eindruck, daß Lösungen, innerhalb gewisser Grenzen in beliebigem Grade übersättigt, in Berührung mit dem festen Stoffe nicht auskristallisieren, dass der feste Stoff somit nicht als Keim wirkt.

14. Ist dies nun eine Eigenschaft, die nur dem β-CdJ_2 zukommt, wobei wir dann die Annahme machen müssten, dass diese Modifikation sich nach dem Kochen und schnellen Abkühlen der übersättigten Lösung bildet, oder ist auch der stabilen α-Form diese Eigenschaft beizulegen? Um dies näher festzustellen, stellten wir uns durch Wägung zwei Lösungen her, die beide eine Konzentration von 45·60% hatten, das ist etwa 1·5% höher als die Sättigungskonzentration bei 0·0° C. Den Bodenkörper der ersten Lösung brachten wir durch Erwärmen auf 100° C. ganz in Lösung, den der zweiten Lösung durch Schütteln bei etwa 40° C. Sodann wurden beide bei 0·0° C. geschüttelt. Nach 1½ Stunden hatte sich in beiden Bodenkörper nicht gebildet. Man setzte nunmehr jeder der Lösungen 100 mg α-CdJ_2 zu und setzte das Schütteln bei 0·0° C. während 18 Stunden fort. Das spez. Volumen war nun 0·63453 bzw. 0·63431, während die bei 0·0° C. gesättigte Lösung das spez. Volumen 0·64577 aufweist. Die Übersättigung beträgt also bei 0·0° C. 1·39[5] bzw. 1·42%. Dieser Versuch zeigt, dass auch die stabile Modifikation Keimwirkung fast nicht ausübt, wenn man sie einer stark übersättigten Lösung zusetzt.

Nachdem wir einer jeden der beiden Lösungen aufs neue 1 g α-CdJ_2 zugesetzt hatten, und dieselben wiederum während 24 Stunden rotiert waren, ergab sich das spez. Volumen zu 0·63569 bzw. 0·63569, dies entspricht einer Übersättigung von 1·25%. Ein nochmaliger Zu-

satz von 1 g α-CdJ_2 zu den beiden Lösungen und Fortsetzen des Schüttelns während 24 Stunden setzte die Übersättigung auf 1·15⁵ bzw. 1·16 % herab. In grossen Zeiträumen übt der feste Stoff Keimwirkung aus. Stark übersättigte Lösungen weisen nach fortgesetztem Schütteln stets eine Abnahme der Übersättigung auf. So war die Übersättigung bei den zuletzt genannten Lösungen nach vierwöchentlichem Schütteln nur noch 0·37⁵ bzw. 0·35⁵ %.

15. Aus dem Vorangegangenen ergibt sich, dass die öfters starke Überschreitung der Sättigungskonzentration bei Lösungen von CdJ_2 in Wasser (dargestellt durch Erwärmen der Lösung bis der Bodenkörper ganz oder fast ganz verschwunden ist), welche in bestimmten Fällen mehr als 2 % betrug, weder den unter a) und b) (§ 5, S. 486) beschriebenen Ursachen zuzuschreiben ist, noch denen die unter c) aufgeführt wurden. In erster Instanz ist diese Überschreitung eine Folge des Unwirksamseins des festen Stoffes als Keim bzw. seiner stark verzögerten Wirksamkeit als solcher. Welches die Erklärung dieser geringen Aktivität ist, wird sich weiter unten zeigen.

16. Wir müssen uns nunmehr einer zweiten Erscheinung zuwenden, die den Sättigungsakt der CdJ_2-Lösungen begleitet: Schüttelt man CdJ_2 mit Wasser bei konstanter Temperatur (z. B. 30·00° C.), so steigt die Konzentration der Lösung bei fortgesetztem Schütteln andauernd mit der Zeit. Nach 4—6stündigem Rotieren erreicht man einen Wert, der meist nicht mehr als als 0·01 % von dem von uns früher gefundenen abweicht. Wird das Schütteln fortgesetzt, so erreicht die Abweichung nach 18 Stunden den Wert 0·04—0·05 % und steigt mit der Zeit langsam. Nach einigen Wochen kann sie den Wert 0·16 % erreichen. Auch Lösungen, die vor dem Schütteln gekocht waren und welche durch Verdünnen mit Wasser den grösseren Teil ihres Überschusses verloren hatten (aber noch übersättigt waren), zeigen bei fortgesetztem Schütteln eine Konzentrationszunahme. Als Beispiel führen wir hier unseren Versuch Nr. 134 an: der Überschuss betrug nach drei Tagen 0·30, drei Wochen später 0·44 %. Sehr merkwürdig war folgende Erscheinung: Eine Lösung mit grösserer Menge Bodenkörper während drei Stunden geschüttelt, nachdem sie während 20 Minuten auf 60° C. erwärmt worden war, wies dieselbe Konzentration auf als sie vor dem Erwärmen auf 60° gehabt hatte, während lange fortgesetztes Schütteln nach diesem Versuche dennoch eine neue Zunahme der Konzentration zur Folge hatte.

Dieses Verhalten liesse sich dahin erklären, dass β-CdJ_2 vorhanden wäre, dass dieses nur sehr langsam in Lösung ginge, während

dann gleichzeitig die oben erörterte Eigenschaft des α-CdJ_2, in übersättigten Lösungen nicht als Keim zu wirken, sich geltend machen könnte.

17. Es war nun die Möglichkeit gegeben, die Stichhaltigkeit dieser Erklärung näher zu prüfen, da es uns (vgl. unsere vorangehende Mitteilung auf S. 471) gelungen war, Kadmiumjodid in guter Ausbeute als Gemenge der α- und β-Modifikation darzustellen, in dem eine nicht unbedeutende Menge der β-Form vorhanden war.

Sollte obige Erklärung dem Tatbestande entsprechen, so müsste auf Zusatz eines solchen α-β-Gemenges zu einer normal gesättigten Lösung vom CdJ_2 ceteris paribus die Konzentration der letzteren schneller zunehmen, da dieselbe mit einer weit grösseren Menge von β-CdJ_2 in Berührung ist als sonst.

Um festzustellen, ob diese Erscheinung tatsächlich eintritt, stellten wir uns durch Einwägen eine bei 30·00° C. normal gesättigte Lösung her (Konzentration 46·79%). Nachdem der feste Stoff sich völlig gelöst hatte, setzten wir 20 g Kadmiumjodidblumen (vgl. unsere vorangehende Abhandlung) zu. Sodann wurde das Ganze während drei Stunden bei 30·00° C. geschüttelt. Das spez. Volumen betrug nun 0·62369, einem Überschusse von 0·03% entsprechend. Nach 18stündigem fortgesetzten Schütteln hatte derselbe den Wert von 0·02%, zehn Tage später bei fortgesetztem Schütteln 0·02⁵%.

Gegen Erwarten war die Konzentrationszunahme nicht allein nicht grösser geworden, dieselbe war selbst ganz ausgeblieben. Damit wird die Möglichkeit, der Gegenwart von CdJ_2 eine Rolle zuzuschreiben, bei der am Anfang von § 16 beschriebenen Erscheinung hinfällig. Die gesuchte Erklärung liegt denn auch, wie sich weiter unten ergeben wird, nach ganz anderer Richtung.

18. Da bei Verwendung von Kadmiumjodid, das wir uns aus reinem Kadmium („Kahlbaum", Verunreinigung 0·005%), resublimiertem Jod und sorgfältigst destilliertem Wasser hergestellt hatten, die beschriebene Konzentrationszunahme eintrat, während bei Benutzung von Kadmiumjodidblumen die Erscheinung ausblieb, erhob sich die Frage, ob vielleicht gewisse Stoffe, es sei denn in äusserst geringer Konzentration, ihren Einfluss geltend machten, die bei der Darstellung der Blumen dem ursprünglichen Material entzogen waren. Folgende Überlegung zeigte uns dabei den Weg: Nach dem Schütteln des metallischen Kadmiums mit Jod und Wasser findet man stets eine äusserst geringe Menge $Cd(OH)_2$ (etwa 1 g bei der Bildung von 1 kg CdJ_2) auf dem Boden der Flasche. Das Hydroxyd liess sich leicht durch

Filtrieren von der konzentrierten CdJ_2-Lösung trennen, bevor letztere zur Darstellung des festen Salzes eingeengt wurde. Unsere Kadmiumjodidlösung ist somit gesättigt an $Cd(OH)_2$ bei der Temperatur, bei welcher die Darstellung auf der Schüttelmaschine stattfand. Die Tatsache, dass das Hydroxyd „in statu nascendi" mit der CdJ_2-Lösung in Berührung ist, kann auf das in Lösung gehen des ersteren einen nicht unbedeutenden Einfluss ausüben. In Wasser ist $Cd(OH)_2$ nur sehr wenig löslich; Zusatz von Salzen, speziell von Jodiden erhöht die Löslichkeit sehr wesentlich. Es liegen indes nur Angaben vor über die Löslichkeit des Hydroxyds in Lösungen der Alkalijodide [1].

Unsere filtrierte CdJ_2-Lösung enthält somit einen gewissen Betrag an $Cd(OH)_2$. Ist unsere Auffassung, dass das vorhandene $Cd(OH)_2$ sich bei der beschriebenen Konzentrationszunahme der CdJ_2-Lösungen geltend macht, richtig, so wäre aus dem beschriebenen Versuche der Schluss zu ziehen, dass es nicht genügt, das feste CdJ_2 einige Male umzukristallisieren, falls man demselben das Hydroxyd entziehen will.

Dass das von uns hergestellte CdJ_2 ein sehr reines Präparat war (die Reinheit der zur Darstellung benutzten Materialien, vgl. unter § 1, macht dies bereits sehr wahrscheinlich) ergab sich zur Genüge aus der qualitativen Analyse, die Herr Kollege Schoorl für uns auszuführen, die Freundlichkeit hatte. Das Vorhandensein von $Cd(OH)_2$ liess sich dabei natürlicherweise nicht dartun. Sollte aber dem Hydroxyd in unseren Versuchen tatsächlich eine Rolle zukommen, so durfte man erwarten, dass bei absichtlichem Zusatz von $Cd(OH)_2$ zu den vor dem Schütteln bei 30·00° C. nicht erwärmten CdJ_2-Lösungen schneller als früher hohe Konzentrationswerte auftreten würden. Es wird sich sogleich zeigen, dass beide Annahmen sich mit den Tatsachen in guter Übereinstimmung befinden.

19. Eine grössere Menge CdJ_2 (600 g) wurde dreimal aus Wasser kristallisiert; dabei stellten wir stets grössere Mengen Mutterlauge beiseite. Das so dargestellte Präparat lieferte nach dem Schütteln mit Wasser bei 30·00 C. (während 5 Stunden) eine Lösung, deren Konzentration 0·01 % unterhalb der Sättigungskonzentration lag. Nach 18stündigem Schütteln war ein Überschuss von 0·05 % vorhanden, nach zehn Tagen weiterem Schütteln war derselbe auf 0·10 % gestiegen.

Durch die beschriebene Vorbehandlung des CdJ_2 ist demselben das Hydroxyd somit nicht entzogen worden. Dagegen enthielt eine ungesättigte Lösung, die mit festem CdJ_2 und überschüssigem $Cd(OH)_2$

---

[1] Bersch, Zeitschr. f. physik. Chemie 8, 383 (1891).

geschüttelt war, nach 18 Stunden einen Überschuss von 0·11% (spez. Volumen 0·62306) nach 48 Stunden 0·19% (spez. Volumen 0·62241), nach nochmaligem 24stündigem Schütteln 0·22% (spez. Volumen 0·62220) und nach weiterem 10tägigem Schütteln 0·28% (spez. Volumen 0·62174). Es ist somit die langsame Konzentrationszunahme von Lösungen, die in Berührung mit Bodenkörper geschüttelt werden, dem Vorhandensein äusserst geringer Mengen von $Cd(OH)_2$ zuzuschreiben[1].

20. Hiermit findet nun aber gleichfalls die Tatsache ihre Erklärung, dass übersättigte Lösungen des CdJ_2, selbst wenn sie mit Bodenkörper in Berührung sind, übersättigt bleiben. Sei es, dass das Jodid sich aus der Lösung gebildet hat, sei es, dass es der übersättigten Lösung zugesetzt wird, stets wird das sich in der Lösung befindliche Hydroxyd von dem Jodid adsorbiert werden und der weiteren Kristallisation vorbeugen[2]. Ganz in Übereinstimmung hiermit stellte sich heraus, dass eine wässerige Lösung von CdJ_2-Blumen, die bei 30·00° C. etwa 2% übersättigt und durch Erwärmen ganz vom festen Stoffe befreit ist, beim Schütteln bei 30·00° C. bereits nach kurzer Frist zu kristallisieren anfängt. Nach vierstündigem Schütteln war das spez. Volumen 0·62427, was einer Konzentration entspricht, die um 0·04% niedriger ist, als die von Ernst Cohen, Hetterschij und Moesveld dafür ermittelte. Ein zweites Präparat CdJ_2-Blumen lieferte nach 5½ stündigem Schütteln bei 30·00° C. eine Lösung, deren spez. Volumen 0·62407 war, was einer Konzentration entspricht, die um 0·01% niedriger ist als die früher von Cohen, Hetterschij und Moesveld gefundene. Nach 18 stündigem Schütteln betrug das spez. Volumen 0·62413 und nach 10 Tagen 0·62403; dies entspricht einer um 0·02 bis 0·01% geringeren Konzentration als die von Cohen, Hetterschij und Moesveld gefundene. Lässt man die Lösung ruhig stehen, so klärt sie sich alsbald vollständig (vgl. § 3). Beim Fehlen von $Cd(OH)_2$

---

[1] Dass das Hydroxyd sich in der CdJ_2-Lösung auflöst, dürfte wohl dahin zu erklären sein, dass Bildung komplexer Ionen stattfindet. Andererseits deutet das Opalisieren mancher Lösungen, sowie auch die Tatsache, dass diese sich nur langsam klären, wenn man sie sich selbst überlässt, auf Peptisation des Hydroxyds unter dem Einfluss der Cd-Ionen der Lösung. Vgl. den analogen Fall beim Eisenhydroxyd, Thos. Graham, Phil. Trans. Roy. Soc. London **151**, 183 (1861). Auch Lieb. Ann. **121** (Neue Reihe) 1 (1862).

[2] Dass es sich hier um eine Adsorption handelt, nicht um ein Umhüllen der Teilchen, ergibt sich aus der Tatsache, dass das in Lösunggehen des CdJ_2 auch in Gegenwart des Hydroxyds mit grosser Geschwindigkeit stattfindet.

bleibt somit selbst die geringste Übersättigung aus, das Auftreten von Keimen erfährt nicht den geringsten Widerstand.

21. Zur Beantwortung der Frage, ob sich beim Einengen von Kadmiumjodidlösungen und darauf folgendem Trocknen des Salzes bei 100° auf dem Wasserbade, eventuell infolge eintretender Hydrolyse bereits eine genügende Menge $Cd(OH)_2$ bildet, um die beschriebene Verzögerung der Kristallisation herbeizuführen, verfuhren wir folgenderweise: Eine grössere Menge Kadmiumjodidblumen wurde in Wasser aufgelöst, die Lösung dampften wir auf dem Wasserbade ein und trockneten das Salz bei 100°. Von diesem Präparat stellten wir uns durch Erwärmen eine Lösung her, die bei 30·00° C. 1·4% übersättigt war und die noch eine sehr geringe Menge Bodenkörper enthielt. Sodann wurde dieselbe bei 30·00° C. geschüttelt. Nach vierstündigem Schütteln war ihr spez. Volumen 0·61303 (Überschuss 1·35%), nach 30 Stunden 0·61686 (Überschuss 0·88%), nach sechsmal 24 Stunden 0·61956 (Überschuss 0·54%); es findet hier also eine schnellere Konzentrationsabnahme statt als bei Verwendung der nicht durch Verdampfen erhaltenen Präparate, entsprechend dem geringeren Gehalt an Hydroxyd. Hieraus ergibt sich, dass es nicht möglich ist, wässerige Lösungen von CdJ_2 bei 100° einzudampfen, ohne dass sich bereits $Cd(OH)_2$ bildet, welches die Kristallisation infolge einer eintretenden Adsorption in hohem Masse verzögert. Dies erklärt nun auch die Tatsache, dass unser festes Kadmiumjodid, welches durch Eindampfen wässeriger Lösungen und Trocknen bei 100° (bzw. 150°) hergestellt wird, aus übersättigten Lösungen mit den beschriebenen Verzögerungen kristallisierte.

22. Da die Versuche ergaben, dass das Hydroxyd erst nach mehreren Stunden in nachweisbarer Menge in Lösung aufzutreten anfängt, erhebt sich die Frage, ob es nicht möglich wäre, einem hydroxydhaltigen Präparate durch Auslaugen während kurzer Zeit das CdJ_2 zu entziehen. Das zurückbleibende CdJ_2 würde dann das Hydroxyd in adsorbierter Form zurückhalten. Sollte dies der Fall sein, so könnte man sich durch Einengen der so erhaltenen CdJ_2-Lösung ein Präparat herstellen, das nunmehr beim Schütteln mit Wasser auch nach längerer Zeit einen Konzentrationsüberschuss nicht mehr geben würde. Dabei ist die Annahme gemacht worden, dass nicht neues Hydroxyd sich beim Einengen bildet. Dies könnte hier tatsächlich stattfinden, speziel unter dem Einfluss bereits vorhandener geringer Spuren von $Cd(OH)_2$

Um nun obige Annahme zu prüfen, stellten wir die folgenden Versuche an:

a) Eine grössere Menge CdJ_2 wird während etwa zehn Minuten mit Wasser ausgezogen; sodann filtriert man die Lösung von der grossen Menge Bodenkörper ab und engt die Lösung auf dem Wasserbade ein. Der so gebildete feste Stoff wird in grossem Überschuss einer Lösung zugesetzt, die man durch ausziehen einer neuen Menge CdJ_2 (während zehn Minuten) darstellt. Nach 90stündigem Schütteln bei 30·00° C. fanden wir: spez. Volumen 0·62323. Dies entspricht einem Überschuss von 0·09%. Nachdem das Schütteln noch während neun Tagen fortgesetzt war, war das spez. Volumen 0·62326 (Überschuss 0·08⁵%). Zwar findet man auch hier wieder einen Überschuss, derselbe ist indes etwas geringer als früher (§ 16) und derselbe steigt nicht bei fortgesetztem Schütteln. Dies weist somit darauf hin, dass der Gehalt des neuen Präparates an $Cd(OH)_2$ ein geringerer war.

b) In Übereinstimmung mit der bei CdJ_2-Blumen (die also $Cd(OH)_2$ nicht enthalten) (§ 20) festgestellten Erscheinung, dass nämlich eine übersättigte Lösung von CdJ_2 ihre Übersättigung nach kurzer Frist verliert, selbst wenn nur wenig Bodenkörper vorhanden ist, liesse sich bei Präparaten, denen das $Cd(OH)_2$ in der in diesem Absatz beschriebenen Art und Weise entzogen wurde, dieselbe Erscheinung erwarten. Um festzustellen, ob dieselbe tatsächlich eintritt, verfuhren wir folgenderweise: Man gibt in eine Flasche eine durch Ausziehen von CdJ_2 erhaltene Lösung des Salzes nebst Bodenkörper, der vorher mit Wasser ausgezogen wurde und trägt Sorge, dass die Übersättigung, nachdem der Bodenkörper völlig in Lösung gebracht ist, bei 30·00° C. etwa 1·4% beträgt.

Nach zweistündigem Schütteln bei dieser Temperatur war das spez. Volumen 0·61360 (Überschuss 1·28%). Auch hier genügt die offenbar noch vorhandene geringe Menge des Hydroxyds zur Immunisierung des gleichfalls in geringer Menge vorhandenen Bodenkörpers. Nach 90stündigem Schütteln war das spez. Volumen 0·61536 (Überschuss 1·06%), nach neun Tagen 0·61673 (Überschuss 0·90%).

23. Das oben Mitgeteilte befindet sich in völliger Übereinstimmung mit den von Robert Marc und seinen Mitarbeitern[1]) beschriebenen Erscheinungen, bei welchen aber anorganische Verunreinigungen (Salze) einen weit geringeren Einfluss auf den Kristallisationsvorgang übten als organische Farbstoffe (Kolloide). Hydroxyde

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 385 (1908); **67**, 470 (1909); **68**, 104 (1909); **73**, 685 (1910); **75**, 710 (1911); **79**, 71 (1912); **81**, 641 (1913). Speziell in der dritten Abhandl. S. 109.

wurden denn auch nicht von Marc in den Kreis seiner Untersuchung gezogen, aber gerade bei diesen (wenigstens bei dem Hydroxyd der Schwermetalle) lässt sich erwarten, dass sie sich in ihrem Verhalten sehr eng bei demjenigen der genannten Farbstoffe anschliessen werden.

24. Auch das Verhalten wässeriger $Pb(NO_3)_2$-Lösungen haben wir nach der beschriebenen Richtung hin untersucht. Dieses Salz eignet sich ganz besonders zu einer derartigen Studie. Ebensowenig wie vom CdJ_2 sind vom $Pb(NO_3)_2$ Hydrate bekannt, während infolge seiner grossen Löslichkeit und der hohen Dichte des festen Stoffes die Verwendung der pyknometrischen Methode zur Analyse der Lösungen hier gerade so genau ist als beim CdJ_2. Ausserdem aber ist es hier sehr bequem, dass man zunächst die Lösungen des reinen Materials untersuchen und diese sodann systematisch mit dem Hydroxyd verunreinigen kann.

25. Bleinitrat stellten wir dar durch Auflösen von Blei „Kahlbaum"[1] (Verunreinigung 0·001% Kupfer und 0·0006% Eisen) in Salpetersäure, die zu anderen Zwecken sorgfältigst gereinigt war. Das Präparat wurde so lange aus Wasser umkristallisiert, bis es auf Kongorot nicht mehr reagierte. Sodann trockneten wir dasselbe im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure, da das Trocknen bei höherer Temperatur leicht zu einer Zersetzung Anlass gibt[2].

Die bei 30·00° C. gesättigte Lösung hatte ein spez. Volumen von 0·67860 bzw. 0·67870. Beide Bestimmungen führten wir an Lösungen aus, die durch 18stündiges Schütteln des Salzes (in grossem Überschuss) mit Wasser hergestellt waren.

26. Das Verhalten übersättigter Bleinitratlösungen in Berührung mit einer sehr geringen Menge Bodenkörper untersuchten wir folgenderweise: In eine Schüttelflasche gibt man soviel Salz und Wasser, dass, wenn das Salz durch Erwärmen völlig in Lösung gegangen ist, die Übersättigung bei 30·00° C. etwa 0·2% beträgt. Sodann wird bei dieser Temperatur geschüttelt. Schon nach kurzer Zeit trat Kristallisation ein. Es bilden sich also selbst aus dieser schwach übersättigten Lösung spontan Kristalle. Nach vierstündigem Schütteln war das spez. Volumen der Lösung 0·67857, d. h. innerhalb der Versuchsfehler war das spez. Volumen der gesättigten Lösung erreicht.

---

[1] Mylius, Zeitschr. f. anorg. Chemie **74**, 407 (1912).

[2] Baekeland, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 391 (1906).

27. Zwecks Feststellung der Konzentration der Lösungen mit Hilfe des spez. Volumens bei 30·00° C. ermittelten wir das spez. Volumen von zwei Lösungen, deren Konzentration (durch Einwägen) bekannt war. So wurde gefunden[1]):

Konzentration 38·8%: spez. Volumen 0·68017
„ 37·9%: „ „ 0·68628.

Aus diesen Zahlen ergibt sich im Zusammenhang mit dem Wert des spez. Volumen der gesättigten Lösung (vgl. § 25), dass deren Konzentration 39·0% beträgt.

28. Den Einfluss des $Pb(OH)_2$ studierten wir nunmehr folgenderweise: Zu etwa 80 g einer klaren, bei 30·00° C. gesättigten Lösung von $Pb(NO_3)_2$ gaben wir eine kleine Menge frisch gefällten $Pb(OH)_2$ sowie 1 g $Pb(NO_3)_2$. Letzteres brachten wir durch Erwärmen vollständig in Lösung. Sodann wurde während fünf Stunden bei 30·00 C. geschüttelt. Das spez. Volumen der Lösung war jetzt 0·67670, nach 18stündigem fortgesetztem Schütteln 0·67688. Diese Werte entsprechen einem Überschuss von 0·26 bzw. 0·23⁵%. Nach Zusatz von etwa 0·2 g festem $Pb(NO_3)_2$, kochen und abkühlen (dabei wurde eine derartige Opaleszenz beobachtet wie bei der analogen Behandlung von CdJ_2-Lösungen) schüttelten wir fünf Stunden bei 30·00° C. Die Lösung hatte jetzt ein spez. Volumen von 0·67144 (Überschuss 0·97%). Nach weiteren 18 Stunden Schütteln fanden wir 0·67463 (Überschuss 0·54%), nach abermaligem Schütteln (während 48 Stunden) 0·67532 (Überschuss 0·45%).

29. Um einen Eindruck davon zu erhalten, mit welchem Betrag das $Pb(OH)_2$ sich an diesem Überschuss beteiligt, gaben wir zu etwa 50 ccm einer ungesättigten Lösung von $Pb(NO_3)_2$ festes Salz sowie 0·71 g $Pb(OH)_2$ das zuvor bei 150° getrocknet war.

Nach vierstündigem Schütteln betrug das spez. Volumen der Lösung 0·67644 (Überschuss 0·30) nach weiterem 24stündigem Schütteln 0·67635, nochmals 18 Stunden später 0·67644.

Das $Pb(OH)_2$ wird somit von der bei 30·00° C. gesättigten $Pb(NO_3)_2$-Lösung zu einem derartigen Betrage aufgelöst, dass das spez. Volumen von 0·67866 auf 0·67644 fiel. Dies würde einem Konzentrationsüberschuss von 0·3% entsprechen, falls man die beobachtete Änderung des spez. Volumens auf Rechnung des Nitrats setzt, was selbstverständ-

---

[1]) Die Konzentrationen sind auch hier in Gewichtsteilen des Salzes auf 100 Gewichtsteilen der gesättigten Lösung ausgedrückt.

lich nicht ganz exakt ist, da das spez. Volumen gleichkonzentrierter Lösungen von $Pb(OH)_2$ und $Pb(NO_3)_2$ nicht das nämliche ist.

30. Die in § 29 genannte Lösung (spez. Volumen 0·67644), die sowohl an $Pb(OH)_2$ wie an $Pb(NO_3)_2$ gesättigt ist, wurde nunmehr nach Filtration (unter Verwendung des in Fig. 1 beschriebenen Apparates) in ein anderes Schüttelfläschchen gepresst. Man setzte 1 g $Pb(NO_3)_2$ zu und brachte dies durch Erwärmen in Lösung. Beim Abkühlen auf 12° C. kristallisierte diese, nunmehr stark übersättigte Lösung nicht, auch nicht bei dem nachfolgenden Schütteln bei 30·00° C. Es stellte sich als notwendig heraus, eine minimale Menge festen Nitrats zuzusetzen, die als Kern wirken konnte, und auch jetzt liess sich mit dem Auge verfolgen, wie äusserst langsam diese geringe Menge Bodenkörper bei fortgesetztem Schütteln zunahm. Nach 4½stündigem Rotieren erreichte das spez. Volumen dieser Lösung, die in bezug auf $Pb(OH)_2$ gesättigt, an $Pb(NO_3)_2$ aber übersättigt war, den Wert 0·67013 (Überschuss 1·15%). Nach 18stündigem fortgesetztem Schütteln war das spez. Volumen 0·67303 (Überschuss 0·76%).

31. Schliesslich haben wir einen derartigen Versuch, aber bei stärkerer Übersättigung ausgeführt. Um eine solche zu erreichen, wurde nach Beendigung des in § 30 beschriebenen Versuchs, das Salz, welches sich zu Boden gesetzt hatte, sowie 1 g frisch zugesetztes $Pb(NO_3)_2$, durch Erwärmen wieder aufgelöst. Auch diesesmal erwies es sich als notwendig (ungeachtet der stärkeren Übersättigung!) die Lösung zu impfen, falls man bei 30·00° C. die Kristallisation einleiten wollte. Zwar liess sich beobachten, dass jetzt die Menge des Bodenkörpers beim Schütteln bei 30·00° C. schneller zunahm, als in dem in § 30 beschriebenen Versuche, aber nach einer Schüttelzeit von vier Stunden ergab sich das spez. Volumen der Lösung doch noch zu 0·67267, welcher Wert einem Überschusse von 0·80% entspricht.

32. Dass den oben beschriebenen Erscheinungen eine allgemeine Bedeutung beizulegen ist, ergibt sich aus zahlreichen Tatsachen, die man gelegentlich in der Literatur erörtert findet. So ist bekannt, dass neutrale Zinksulfatlösungen, wie sie für ophtalmologische Zwecke durch Kochen der sauren Lösungen mit Zinkoxyd hergestellt werden, sich nur äusserst schwierig zur Kristallisation bringen lassen. Eine derartige Erscheinung liegt bei alkalischen Alaunlösungen vor.

33. Die hier erörterten Tatsachen sind unseres Erachtens sehr wichtig, wo es sich um die Erklärung des so ungemein häufigen Auftretens metastabiler Formen beim Kristallisieren übersättigter Lö-

sungen handelt, eine Erscheinung von grosser Bedeutung für die Geologie. Wir hoffen hierauf demnächst zurückzukommen.

34. Da man bei Kadmiumsulfatlösungen dieselben Erscheinungen (Verzögerung der Kristallisation übersättigter Lösungen in Gegenwart des Bodenkörpers) wiederfindet, wie beim Kadmiumjodid und gewisse galvanische Kombinationen, die diese Stoffe im Überschuss enthalten (Normalelemente) bei ihrer Formierung hartnäckige Verzögerungen aufweisen beim Annehmen der E. K. die einer bestimmten Temperatur entspricht, liegt es auf der Hand, die letztgenannten Erscheinungen, die noch vor kurzem von uns beobachtet wurden, mit den hier erörterten in Verbindung zu bringen. Auch darauf hoffen wir demnächst zurückzukommen.

Zusammenfassung.

1. Die Kristallisation stark übersättigter Lösungen kann selbst in Gegenwart des betreffenden Bodenkörpers in hohem Masse verzögert werden infolge der Gegenwart äusserst geringer Mengen eines dritten Stoffes.
2. Die Sättigungskonzentration bei gegebener Temperatur kann scheinbar und zwar sehr langsam überschritten werden infolge der Gegenwart sehr geringer Mengen eines dritten Stoffes.
3. Es wurde hingewiesen auf den Zusammenhang dieser Erscheinungen mit bereits bekannten.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
Dezember 1919.

Bücherschau.

Eine neue Theorie chemischer Verbindungen von C. Bülow. Mit 347 chemischen Formelfiguren. 212 S. Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Bd. XXV. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke, 1919. Preis M. 15.—

Den Ausgangspunkt der Theorie des Verf. bildet der Satz: „Jedes Element besitzt ausschliesslich und allein die ihm durch das eingehend revidierte periodische System angewiesene Wertigkeit." Aus dieser Annahme ergibt sich für den Verf. die Notwendigkeit einer Reihe von weiteren teils chemischer, teils physikalischer Natur.

So ist der Wasserstoff „mindestens" dreiwertig, die Wärme ist „nicht der thermodynamischen Theorie entsprechend eine Bewegungsform, sondern . . . ein ungemein reaktionsfähiges, stöchiometrischen Gesetzen unterworfenes Element". Die vom Verf. angenommenen „Wärmequanten", welche er „Thermonen" nennt, sollen die freien Valenzen absättigen und ihre Grösse soll je nach dem Element wechseln, mit dem sie verbunden sind. Ein Gas wird als „eine Lösung in einem Überschuss von Wärme" bezeichnet, und von der Abkühlung einer Lösung wird gesagt, sie sei „ihrer inneren Bedeutung nach nichts anderes als ein Verdunsten des flüchtigsten der beiden gemischten Lösungsmittel: Wasser und Wärme". Von einer verdünnten Salzlösung heisst es: „Die dauernde Phase bedingt einen Zustand der Ruhe, dem energetischen Ausdruck: $\Delta U = 0$ entsprechend. Die Lösung schläft. Verdampft man das Lösungsmittel, durch überschüssig zugeführte Wärme, so beginnt das neue bewegliche Leben. Die Ionen kommen in lebhafte Bewegung, nähern sich mehr und mehr . . ."

Durch diese Zitate, die sich beliebig vermehren liessen, dürfte der Charakter der Schrift, soweit physikalische Überlegungen in Betracht kommen, genügend gekennzeichnet sein. Der Verf. versucht nun auf Grund seiner Annahmen eine neue Strukturlehre, vor allem der höheren anorganischen Verbindungen, aufzubauen. Die dabei entstehenden Formeln sind ausserordentlich kompliziert, und es ist nicht zu erkennen, welche Vorteile sie vor den Wernerschen haben sollen. Der Verf. selbst sagt über diese: „Sie werden als solche bestehen bleiben und ihre Wirkung auf die experimentelle Forschung auch weiterhin ausüben, selbst wenn die neuen erkenntnistheoretischen Betrachtungen dieser Arbeit die seitherigen Vorstellungen hinter sich lassen und durch Vertiefung neues Licht über das gewaltige Gebiet der Chemie werfen sollten." Und er schliesst seine Betrachtungen mit den Worten: „So herrscht denn jetzt endlich eine einheitliche Auffassung auf dem grossen Gebiete der Gesamtchemie, die fördernd auf die zukünftige ernste Forschung wirken muss."

Wenn das hier Mitgeteilte auch geeignet ist, von dem Studium dieses Buches abzuschrecken, sollten doch diejenigen, welche sich mit der Konstitution der höheren anorganischen Verbindungen beschäftigen, versuchen, sich mit den Gedanken des Verf. vertraut zu machen. Nicht selten wurden Theorien, die brauchbare Gedanken enthielten, zunächst in so unausgegorener Form veröffentlicht.

Die vorliegende Schrift fällt aus dem Rahmen der bekannten vorzüglichen Sammlung auch insofern heraus, als sie kein Referat, sondern eine ursprüngliche Veröffentlichung darstellt. Dem Zweck der Sammlung würde es nach der Meinung des Ref. besser entsprechen, bei dem bisherigen Brauch zu bleiben. *Halban.*

Einführung in die Kolloidchemie von Prof. Dr. Viktor Pöschl. Ein Abriss der Kolloidchemie für Lehrer, Fabrikleiter, Ärzte und Studierende. Fünfte, verbesserte und vermehrte Auflage. 148 Seiten. Dresden und Leipzig, Verlag von Theodor Steinkopff, 1919. Preis M. 7.—

Es fehlt eine gute Einführung in die Kolloidchemie. Die Schrift des Verf. füllt diese Lücke dem Umfang, leider aber nur sehr bedingt dem Inhalt nach; sie enthält zu viel schwerwiegende Irrtümer, die in einem Buch für Anfänger und Fernerstehende weit bedenklicher sind als in einem für Fortgeschrittene und Sachkenner. Nur einige Beispiele: auf S. 28 wird der Zustand des Kochsalzes in Lösung erörtert und da heisst es, „dass das Salz nicht zu Boden sinkt, hängt wohl mit der Viskosität (!) des Wassers zusammen". Demgemäss auf S. 29 „kämpft Viskosität und Schwerkraft um den Besitz der Teilchen, die sich um eine fixe Mittellage bewegen und sich hierbei in Brownscher Bewegung befinden". Es findet sich keine Andeutung darüber, dass Brownsche Bewegung, Diffusion und osmotischer Druck der Kolloidteilchen ursächlich miteinander verknüpft sind. Recht unklar sind auch die theoretischen Betrachtungen auf S. 110—119.

Das Buch ist überreich an historischen Angaben, die in einer solchen Darstellung eigentlich unnötig sind, zumal wenn es sich, wie es hier der Fall ist, oft um die Anführung überholter oder gar unrichtiger älterer Angaben und Auffassungen handelt. Bringt man aber schon einmal soviel historische Hinweise, so sollte jedenfalls Chr. Wiener (Pogg. Ann. 118, 79, 1863) und nicht Gouy als der erste genannt werden, der die Brownsche Bewegung auf die Stösse der Flüssigkeitsmoleküle zurückführte.

H. Freundlich.

Die Welt der vernachlässigten Dimensionen von Wo. Ostwald. Eine Einführung in die moderne Kolloidchemie mit besondrer Berücksichtigung ihrer Anwendungen. Dritte Auflage. Dresden und Leipzig, Verlag von Theodor Steinkopff, 1919. 222 Seiten. Preis M. 9.—

Wenn der Ref. auch in vielen Punkten andrer Ansicht ist als der Verf. und seiner Veranlagung nach notwendig einen verschiedenen Bewertungsmassstab an die besprochenen Erscheinungen legt, so kann er doch dies verbreitete Buch in seiner dritten Auflage nur angelegentlich empfehlen. Es ist sehr anregend und lebhaft geschrieben und wird gewiss in seiner offenkundigen Freude an der Schönheit kolloider Gebilde und ihrer weittragenden Bedeutung für Technik und Leben der Kolloidchemie manchen neuen Mitarbeiter zuführen. Hoffentlich sind unter diesen auch solche, die einsehen lernen, dass das kolloidchemische Forschen nur an Reiz gewinnt, wenn man nicht bloss qualitativ in die Breite gehend mannigfaltige Erscheinungen miteinander verknüpft, sondern quantitativ in die Tiefe dringend die verborgenen Gesetzmässigkeiten aufdeckt. Wie aus dem eben Gesagten hervorgeht, tritt das Werbende in diesem Buche besonders zutage, man vermisst ein wenig das Belehrende, das man von einer „Einführung" eigentlich fordern möchte. *H. Freundlich.*

Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Biologie. Mit einer Einführung in die Grundbegriffe der höheren Mathematik. Von Dr. phil. E. Eichwald und Dr. phil. A. Fodor. 510 Seiten mit 119 Abbildungen und 2 Tafeln. Berlin, J. Springer, 1919. Preis geh. 42.—

Das Werk stellt sich als eine spezielle Form eines Lehrbuches der physikalischen Chemie dar, insofern, als es nicht deren Gesamtgebiet — etwa in der Art des Nernstschen Buches — erschöpfend behandelt, sondern gewisse für den Biologen wichtige Kapitel besonders ausführlich, andere wieder relativ kurz darstellt. Man erkennt dies sofort an der Länge der einzelnen Teile des Inhalts, der in die vier Hauptteile: Zustand der Materie, Atom- und Strukturlehre, Kinetik der chemischen Reaktionen und Lehre von der Energie zerfällt. Darunter werden besprochen: Aggregatzustände, Kristallstruktur, disperser Zustand, verdünnte Lösungen, Grenzflächenerscheinungen, kolloide Systeme, sodann Elemente und Atome, Strukturlehre, Molekularbau und Zustandseigenschaften, weiterhin homogene und heterogene Reaktionen und Fermentlehre, endlich Thermodynamik, Elektrochemie und Photochemie.

Die für die Biologen besonders wichtig erscheinenden Gebiete sind, wie schon gesagt, relativ breiter dargestellt als andere, wie Zustandseigenschaften, Elektrochemie und Photochemie. Zu diesen bevorzugten Gebieten gehören hauptsächlich die Lehre von den Oberflächenphänomenen und den Kolloiden, die ja auch in dem bekannten Lehrbuch von Höber besonders betont sind.

Ob die Verf. in dieser Hinsicht immer das Richtige getroffen haben, kann man vielleicht bezweifeln, besonders möchte der Berichterstatter Bedenken dagegen äussern, dass dem ganzen physikalisch-chemischen Stoffe ein — an sich recht gut bearbeitetes — Einleitungskapitel vorangestellt ist, das eine Einführung in die Grundbegriffe der Infinitesimalrechnung enthält. Vielleicht sollte man diese in einem besonderen Hefte behandeln. Über die Berechtigung solcher Bedenken indessen kann nur die Praxis entscheiden, ebenso auch darüber, ob es zweckmässig ist, dass verschiedentlich in die allgemeintheoretischen Darlegungen speziell biologisch interessante Anwendungen eingearbeitet sind, wie z. B. in die Lehre vom ersten Hauptsatz der Thermodynamik. Jedenfalls zeigt die ganze Art der Stoffbehandlung von geistiger Selbständigkeit und steht in erfreulichem Gegensatz zu der üblichen Lehrbuchfabrikation, die nach Fechners Spottworte zu handeln pflegt, dass Bücher dazu da sind, dass andere daraus gemacht werden.

Der sachliche Inhalt und die Art der Darstellung im einzelnen können gutgeheissen werden; es finden sich natürlich vereinzelte Stellen, gegen die sich Einwände erheben lassen. So wird z. B. der Begriff der Molekel trotz des offensichtlich vorhandenen Bestrebens, ihn recht klar herauszuarbeiten, gerade etwas unklar. Einerseits (S. 104) wird betont, dass bei „normalen“ Stoffen die Molekeln von Dampf und Flüssigkeit identisch seien — eine heute noch viel verbreitete Ansicht, die aber in absehbarer Zeit aufgegeben werden wird —, andererseits (S. 242) wird dargelegt, dass bei kristallisierten festen Stoffen von Molekeln nicht mehr gesprochen werden dürfe, vielmehr diese als aus Atomen aufgebaut zu betrachten seien. Demgegenüber muss doch betont werden, dass, wenn man schon in einem Lehrbuche diese Frage diskutiert, eine etwas breitere Darlegung der einerseits aus der Physik, andererseits aus der Chemie erwachsenen, stark verschiedenen Auffassungen des Molekularbegriffes am Platze wäre. Leitet man die Definition der Molekel aus den chemischen Eigenschaften allein ab, so ist sie ein zwar oft recht kompliziertes, aber eindeutig charakterisiertes Ding und bleibt sich gleich, unabhängig davon, ob man ein Gas, eine Flüssigkeit oder einen Kristall betrachtet und ob man aus physikalischen Gründen bei flüssigen Stoffen Assoziation von Molekeln,

bei kristallisierten Verschwinden jeder Molekulargrenze annimmt. Wenn man den Leser in ein solches Dilemma hineinführt, so muss man ihn auch wieder herausgeleiten.

Fassen wir alles zusammen, so darf das Buch als ein gutes und brauchbares Werk angesehen werden, das sich rasch einführen wird. *C. D.*

Kurzes Lehrbuch der Chemie von Prof. Dr. Werner Mecklenburg. Zugleich 12. Auflage von Roscoe-Schorlemmers kurzem Lehrbuch der Chemie. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1919. Preis geh. M. 21.—, geb. M. 25.—.

Der Verfasser macht es sich zur Aufgabe, das alte Roscoe-Schorlemmersche Lehrbuch nicht „auf neu umgearbeitet", sondern in neuem Gewande, den Forderungen der Gegenwart ebenso entsprechend wie die alte Auflage denen der Vergangenheit, wieder erstehen zu lassen. Es ist in gleicher Weise dazu bestimmt, Anfänger mit den „Grundlehren und Grundtatsachen der Chemie vertraut zu machen", wie auch Fortgeschrittene soweit „zu fördern, dass sie mit Erfolg das Studium irgendeines Sondergebietes der Chemie in Angriff zu nehmen vermögen." Eine solche Übersicht über das Gesamtgebiet der Chemie, in moderner Weise dargestellt und von einer Hand geformt, kommt zweifellos einem Bedürfnis entgegen und bietet schätzenswerte Vorteile, weil nur so ein einheitlicher Aufbau und einheitliche Gestaltung des gesamten Stoffes gewährleistet erscheint. Unter diesem Gesichtspunkt kann das Werk entschieden als eine Bereicherung unter unsern Lehrbüchern betrachtet werden.

Eine andere Frage ist es dagegen, ob es dem Verfasser stets geglückt ist, die Form der Darstellung zu finden, die dem Anfänger ein müheloses und leichtes Einarbeiten in den Stoff gewährleistet. Eine wesentliche Erschwerung dieser Aufgabe bedeutet das Voranstellen des beinahe gesamten theoretischen Gebäudes an den Anfang des Buches. So enthalten die ersten 80 Seiten, mit Ausnahme der Verbindungen des Elements Wasserstoff, beinahe nur Theorie. Gerade für den Anfänger dürfte die sofortige starke Betonung des Theoretischen eine recht bedenkliche Schwierigkeit darstellen, da ihm noch die Kenntnis einer grösseren Zahl von Stoffen fehlt, an denen er die Theorie veranschaulichen könnte. Ganz abgesehen davon würde die Darstellung gewinnen, wenn manches noch klarer gestaltet würde. So erscheinen z. B. die Besprechung des osmotischen Drucks und der Phasenregel nicht durchsichtig genug. Im organischen Teil dürfte die Erörterung der konjugierten Doppelbindung und daran anschliessend der Thieleschen Benzolformel kaum ausreichen, um auch einem Anfänger verständlich zu werden. Es ist wohl auch nicht richtig auf alle anderen Benzolformeln grundsätzlich zu verzichten, zumal da auch heute noch gegen die Thielesche Formulierung gewichtige Argumente (Willstätters Cycloactatetvaën) vorgebracht werden und frühere Formulierungen einer erneuten Diskussion unterstehen. Ob die Besprechung der optisch-aktiven Ammoniumbasen in einem so elementaren Lehrbuch angebracht ist, insbesondere, ob es zweckmässig ist, die optisch-aktiven Aminoxyde und ihre Theorie zu erwähnen, erscheint wohl recht fraglich, zumal ja an dieser Stelle noch die anschauliche Kenntnis dieser Körperklasse fehlt.

Immerhin, diese Mängel lassen sich bei einer Neuauflage sicher beseitigen und sind gegenüber dem oben erwähnten Vorzug einheitlicher Darstellung und gegenüber der Fülle des Stoffes so unbedeutend, dass das Lehrbuch jemand, der über die ersten Anfangsgründe verfügt und sich einen allgemeinen Überblick über das Gesamtwissen der Chemie verschaffen will, als Führer empfohlen werden kann. *S. G.*

Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen von K. Fajans. (Sammlung Vieweg, Heft 45.) 112 Seiten mit 7 Abbildungen und 10 Tabellen. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1919. Preis M. 4.—.

Die Entdeckungen auf dem Gebiete der Radioaktivität haben in den letzten Jahren eine Bedeutung erlangt, die weit über dieses Gebiet hinausreicht und in letzter Linie die Grundlagen unseres naturwissenschaftlichen Weltbildes berührt. Es ist deshalb für jeden Naturwissenschaftler notwendig, sich mit diesen Dingen wenigstens in grossen Zügen vertraut zu machen. Das war aber bisher recht schwierig, da es an einer hierfür geeigneten Darstellung fehlte.

Die vorliegende Schrift setzt keine speziellen Vorkenntnisse voraus; sie bringt zunächst das Wichtigste über die Umwandlungen der radioaktiven Elemente und ihr chemisches Verhalten, dann die Verschiebungssätze, die Isotopie, die Struktur des Atoms und schliesslich die Revision des Elementbegriffs.

Ein Nachtrag bringt eine Besprechung der kürzlich erschienenen Untersuchungen von Rutherford über die künstliche Zerlegung des Stickstoffatoms. Das ist um so willkommener, als das Philosophical Magazine, in dem diese Arbeiten erschienen sind, augenblicklich in Deutschland noch fast unzugänglich ist.

Es dauert stets eine Weile, bis sich für ein neu erschlossenes Gebiet die beste Form der elementaren Darstellung findet. Dem Verfasser, der ja selbst zu der Entwicklung der hier behandelten Fragen wesentlich beigetragen und in Vorträgen und Publikationen darüber berichtet hat, ist es tatsächlich gelungen, alle didaktischen Schwierigkeiten zu überwinden. Seine Monographie bietet dem Naturwissenschaftler, der sich noch nicht mit den Erscheinungen der Radioaktivität und ihren Konsequenzen für die Atomistik beschäftigt hat, eine klare und übersichtliche Einführung. Aber auch wer die Entwicklung im einzelnen verfolgt hat, wird mit grossem Genuss an der Hand dieser eleganten Darstellung das Gesamtbild der grossartigen Entdeckungen auf sich wirken lassen und die Gefühle des Verfassers teilen, wenn dieser sagt, dass „hier die Tatsachen die kühnsten Träume an Schönheit übertreffen“. *Halban.*

Neue Versuche über mikroskopischen Elektrizitätsnachweis von Rudolf Keller. 120 Seiten mit 1 Tafel. Wien und Leipzig, Wilhelm Braumüller, 1919.

Der Verfasser beschäftigt sich seit längerer Zeit mit Versuchen über die Färbung lebender Gewebe sowohl durch Teerfarbstoffe als auch durch anorganische Niederschläge, die im Gewebe erzeugt werden. Aus diesen Färbungen wird auf die ursprünglich im Gewebe bestehenden Potentialdifferenzen geschlossen. Die Ergebnisse der Färbungsversuche wurden zum Teil durch elektrometrische Messungen nachgeprüft.

Neben diesen sehr interessanten experimentellen Untersuchungen enthält das Buch auch theoretische Auseinandersetzungen, die mit den Versuchen in keinem Zusammenhang stehen und besser weggeblieben wären. So vertritt der Verfasser z. B. die Ansicht, die Annahme ungeordneter Bewegung sei kein wesentlicher Bestandteil der kinetischen Theorie der Materie, vielmehr würde sich ohne diese Annahme alles viel einfacher gestalten.

Wer sich für die Vitalfärbung interessiert, möge sich aber durch solche Stellen nicht davon abhalten lassen, von den hübschen Versuchen Kenntnis zu nehmen.

Halban.

Das Wesen der Materie von F. Auerbach. Ordentliche Veröffentlichung der „Pädagogischen Literaturgesellschaft Neue Bahnen“. 147 Seiten mit 15 Abbildungen. Leipzig, Dürrsche Buchhandlung, 1918. Preis geh. M. 3.—, geb. M. 4.—.

Das vorliegende Buch wendet sich vor allem an die Lehrer. Zweifellos ist für diesen Leserkreis eine gemeinverständliche Darstellung der heutigen Vorstellungen vom Wesen der Materie erwünscht. Hierbei kann es nicht genügen, durch blosses Andeuten ein Bild davon zu geben, mit welcher Art von Problemen sich die Wissenschaft heute beschäftigt. Lehrer werden das Bedürfnis empfinden, sich über gewisse grundlegende Begriffe klar zu werden, denn nur so können sie das Aufgenommene für den Unterricht verwerten, sei es auch nur indirekt, da ja diese Dinge grossenteils über den Rahmen des Unterrichts hinausgehen.

Für diesen Zweck hat der Verfasser bei gegebenem Umfang des Buches den Rahmen entschieden zu weit gespannt. Tatsächlich wird in diesem kleinen Buch nahezu alles behandelt, was noch entfernt mit dem Problem zusammenhängt: Wahre und scheinbare Masse, kinetische Gastheorie, Freiheitsgrade, Quantentheorie, schwarze Strahlung, Spektren, elektrolytische Dissoziationstheorie, Phasenlehre usw.

Immerhin mag das Buch, das leicht und anregend geschrieben ist, manchen Leser veranlassen, sich mit den darin behandelten Fragen eingehender zu beschäftigen. Für eine neue Auflage sei auf einige Versehen und Unklarheiten hingewiesen, die den Anfänger irre machen könnten. S. 31 wird gesagt, die mikroskopische Beobachtung zeige, dass ein amorpher Körper aus lauter verschieden gerichteten Elementarkristallen bestehe; S. 52, dass mit einer H-Molekel immer 16 O-Molekeln verbunden seien; S. 58, dass die grosse Geschwindigkeit der Molekeln (der Luft) zu erwarten gewesen sei, da die einzelne Molekel eine so geringe Masse besitze; S. 78, man nehme an, „es handle sich (bei der Brownschen Bewegung) um einen Ausfluss eigenster innerer Energie, kurzum um etwas, das ... mit der Molekularbewegung ... vielleicht sogar in innerem Zusammenhang steht“; S. 105, dass reines Wasser „kein Leiter, sondern ein Isolator“ sei; dass bei der Elektrolyse die Bestandteile des Wassers „in Form von Bläschen eine Wanderung antreten“; S. 107 wird zur Begründung der Dissoziationstheorie gesagt, dass schon der schwächste Strom Elektrolyse hervorrufe. Das Zustandsdiagramm S. 141 ist ohne nähere Erklärung für den Laien völlig unverständlich. *Halban.*

Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen (Wernersche Koordinationslehre) in elementarer Darstellung von R. Weinland. 441 Seiten mit 39 Abbildungen. Stuttgart, F. Enke, 1919. Preis geh. M. 36.—.

Die komplexen Verbindungen finden zweifellos in den Lehrbüchern der anorganischen Chemie nicht die Berücksichtigung, die ihrer Bedeutung entspricht. Der Student muss aus diesen Büchern den Eindruck gewinnen, dass sich die Wernersche Theorie auf ein enges Spezialgebiet der Chemie bezieht. Werners Buch über „Die neueren Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie“ ist aber wohl nicht geeignet, dem Durchschnitt der Studenten als Einführung in die Wernersche Gedankenwelt zu dienen, so reizvoll das Studium dieses originellen Werkes für den ist, der sich ernsthaft damit beschäftigt. Auch dient das Buch von Werner in erster Linie der Entwicklung der theoretischen Anschauungen, während das Tatsachenmaterial nur zur Illustration herangezogen wird.

Es liegt also nach zwei Richtungen ein Bedürfnis nach einem neuen Buche vor, es erscheint aber von vornherein zweifelhaft, ob ein Buch beiden Ansprüchen gerecht werden kann. Immerhin wäre das vielleicht möglich, wenn die Entwicklung der Theorie gesondert von der Darstellung des Tatsachenmaterials durchgeführt würde. In dem vorliegenden Buch sind aber die Wernerschen Anschauungen vollkommen mit der Darstellung des Tatsachenmaterials verwoben. Der Anfänger muss dieses Buch vollständig durcharbeiten, wenn er sich mit der Wernerschen Theorie vertraut machen will. Andererseits bringt der Verfasser aber das Tatsachenmaterial äusserst breit und vollständig. Das Buch ist also sehr geeignet für diejenigen, die sich mit dem Gebiet eingehend beschäftigen wollen, man kann aber nicht erwarten, dass der Durchschnitt der Studenten, für die das Buch, nach dem Vorwort zu schliessen, bestimmt ist, sich durch diese 400 Seiten durcharbeitet.

Die Darstellung selbst ist durchaus einwandfrei. Sie geht auch auf die Darstellungsmethoden und die chemischen Eigenschaften der besprochenen Verbindungen ein, beschränkt sich aber in der Hauptsache auf die rein chemische Seite der behandelten Fragen, alles physikalisch-chemische wird sehr kurz behandelt und häufig durch Hinweis auf physikalisch-chemische Bücher oder Abhandlungen erledigt. Einzelnes, wie z. B. die Arbeiten von Biltz, ist für den Anfänger entschieden zu knapp besprochen. Die Kosselsche Theorie wird nicht erwähnt.

Denjenigen, die sich mit der Chemie der Komplexverbindungen gründlich beschäftigen wollen, kann das Buch entschieden empfohlen werden. Vielleicht entschliesst sich der Verfasser, neben diesem Buch noch ein kürzeres herauszugeben, in dem das Tatsachenmaterial nur soweit unbedingt erforderlich, die Theorie aber eingehend behandelt wird. *Halban.*

Allgemeine und physikalische Chemie von Prof. Dr. H. Kauffmann. Leipzig, Sammlung Göschen, 1919.

Die Neuauflage des kleinen Buches gibt zu ausführlicher Besprechung keinen Anlass. Es ist für den Anfänger recht gut brauchbar, sowohl nach der Art der Stoffbehandlung wie bezüglich der Zuverlässigkeit des mitgeteilten Materials.

Einzelne Stellen bedürfen jedoch der Verbesserung. Z. B. ist es nicht gerechtfertigt (S. 36), nur die Lorentzsche Refraktionsformel anzuführen, da sie experimentell der einfacheren Gladstoneschen nicht überlegen ist und theoretisch hinter der erweiterten Ketteler-Wienerschen Formel zurücksteht. Dies hervorzuheben ist nötig, weil die meisten kurzen Lehrbücher ebenso willkürlich nur die Lorentzsche Formel anführen. — Ferner sollte in einem 1919 erschienenen Buche nicht mehr der seit weit mehr als 10 Jahren als falsch erwiesene Wert 318 für die Beweglichkeit des Wasserstoffions bei 18° stehen. — Auch die Darstellung der Begriffe Zersetzungsspannung und Lösungsdruck erscheint verbesserungsbedürftig; vielleicht ist dies nur durch die Kürze der Darstellung verschuldet. Im Ganzen sind diese Anstände nicht von grossem Belang. *C. D.*

Die Fortschritte der kinetischen Gastheorie von G. Jäger. 2. Aufl. Bd. 12 aus „Die Wissenschaft". Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1919. Preis M. 9.— und Teuerungszuschlag.

Gegenüber der vor 14 Jahren erschienenen ersten Auflage weist die zweite nur insofern Veränderungen auf, als der Verfasser, der seitdem erfolgten Entwicklung der Kinetik gemäss, die Arbeiten von Knudsen über hochverdünnte Gase und die Brownsche Bewegung berücksichtigt hat. Ausserdem ist die Theorie verdünnter Lösungen in einigen neuen Kapiteln angefügt worden. Formal kann durch diese kinetische Behandlung der van 't Hoffschen Lehre natürlich nichts Neues gefunden werden, doch ist eine solche Paralleldarstellung bekannter, nicht kinetisch gefundener Theoreme in der Sprache der Kinetik natürlich nicht überflüssig, da man dadurch eine Art wissenschaftlichen Wörterbuchs gewinnt, das den Übergang von einer Sprache in die geistig gleichwertige andere erleichtert. Besonders von Nutzen wäre eine solche Behandlung aber für die komplizierteren Fälle, wo die Grenzgesetze, welche einfachen Proportionalitätsbeziehungen entsprechen, versagen, z. B. Lösungen von mässiger Verdünnung. Freilich liegt hier eine Schwierigkeit, weil die Kinetik die passenden Annahmen nicht leicht wird finden können.

Die Stoffbehandlung ist dieselbe wie früher, und das ganze Werk darf als gute und klare Darstellung der klassischen Gaskinetik empfohlen werden. *C. D.*

Ankündigung der Schriftleitung.

Redaktion und Verlag beabsichtigten, nach Abschluss des Krieges die Aufeinanderfolge der einzelnen Bände der Zeitschrift wieder lebhafter zu gestalten, und zunächst einmal zwei Bände im Jahre herauszubringen. Nun zeigt sich aber jetzt schon, dass es bei der Menge des eingehenden Materials nicht möglich sein wird, mit dieser Erscheinungsweise auszukommen, während auf der anderen Seite die enormen, sich noch ständig steigernden Schwierigkeiten der Papierbeschaffung eine raschere Aufeinanderfolge der Bände, also mehr als zwei Bände jährlich, geradezu verbieten. Aus dieser Erwägung heraus, sowie um zu verhindern, dass das Erscheinen von Abhandlungen kleineren Umfanges durch einen zufällig dem Eingangsdatum nach vorgehenden umfangreichen Aufsatz beeinträchtigt wird, haben sich Redaktion und Verlag entschlossen, Abhandlungen von besonders grossem Umfang und solche von aussergewöhnlichem Interesse in zwanglos herauszugebenden

Ergänzungsheften zur Zeitschrift für physikalische Chemie

erscheinen zu lassen, die möglichst nur eine Abhandlung enthalten sollen und bandweise im Abonnement bezogen werden können. Das erste Heft dieser Art befindet sich im Druck und wird in einigen Wochen erscheinen.

Die Herren Mitarbeiten der Zeitschrift werden deshalb gebeten, bei der Einreichung ihrer Arbeiten anzugeben, ob das Manuskript eventuell den Ergänzungsheften zuzuweisen ist.

Redaktion und Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.